



**Фазовые переходы
и сопутствующие им явления
в сегнетоэлектриках**

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Научно-исследовательский институт физики твердого тела

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ИМ ЯВЛЕНИЯ

В СЕТНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Латвийский государственный университет им. П.Стучки

Рига 1984

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ИМ ЯВЛЕНИЯ
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках: Сборник научных трудов /Отв. ред. Л.Шебанов. - Рига. ЛГУ им. П.Стучки, 1984. - 205 с.

В сборнике, кроме обзорной статьи, посвященной исследованию физических свойств прозрачных сегнетокерамических материалов, представлены главным образом оригинальные экспериментальные и теоретические работы, выполненные в отделении физики сегнетоэлектриков НИИ физики твердого тела ЛГУ им. П.Стучки. Публикуются результаты, полученные при изучении широкого круга вопросов из областей рентгеноструктурного анализа твердых растворов, влияния облучения на физические свойства сегнетоэлектриков, электро- и фотопроводимости сегнетозлектрических твердых растворов, получения и исследования физико-химических свойств новых висмутсодержащих слоистых соединений, теории и методики исследования электрокалорического эффекта. Обсуждаются особенности фазовых переходов в модельных объектах - BaTiO_3 и твердых растворах на его основе, магнониобате свинца PbMn и $\text{KTaO}_3 \cdot \text{Li}$, исследованных при помощи классических (рентгеновская дифрактометрия, измерение диэлектрических параметров) и более современных (генерация второй оптической гармоники, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, ЭПР) методов. Основным объектом исследований являются сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа структуры.

Материал сборника предназначен для специалистов, работающих в области физико-химических исследований и использования сегнетоэлектриков, а также аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физики твердого тела.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

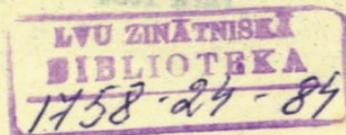
Л.Шебанов (отв. ред.), А.Штернберг, Г.Гриявалд

Печатается по решению Издательского совета
ЛГУ им. П.Стучки

☉ 20403-110у 10-доп.84.1704060000
М 812(II)-84



Латвийский
государственный
университет
им. П.Стучки, 1984



ПРОЗРАЧНАЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКА В КАЧЕСТВЕ ОБЪЕКТА
ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВАА.Э.Круминь
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

В последнее десятилетие в физике твердого тела основное внимание уделяется изучению разупорядоченных твердых тел, т.е. материалов, в расположении структурных элементов которых нарушен дальний порядок. Это обусловлено и внутренней логикой развития науки от более простого к сложному, и запросами техники, поскольку различные типы разупорядоченных материалов (дефектные кристаллы, керамики, стекла, тонкие пленки) находят все более широкое применение в приборах и устройствах.

На основе идей, развитых в [1], рассмотрим, как изменяется степень регулярности расположения структурных элементов в твердых телах различного типа. Наиболее упорядоченную структуру имеет идеальный (бездефектный) монокристалл. Созданием дефектов в монокристалле добиваемся его частичного разупорядочения.

Границы раздела между кристаллитами с различной степенью ориентации в поликристаллической структуре представляют также определенный тип дефектов, характеризующихся наличием дислокаций и повышенной концентрацией примесей [2]. Поэтому поликристалл, являющийся в принципе однофазным материалом, представляет следующую ступень в направлении уменьшения степени упорядоченности.

Керамика является еще более неупорядоченным материалом [3,4], характеризующимся гетерофазным строением: она состоит из кристаллитов, стекловидной или аморфной фазы, связывающей отдельные кристаллиты, и из пор.

Еще менее упорядочены стекла, т.е. структуры, в которых вообще отсутствует дальний порядок и имеется только ближний порядок. И наконец, наименее упорядоченной является аморфная структура, в которой отсутствует как дальний, так и ближний порядок.

Таким образом, в зависимости от степени регулярности расположения структурных элементов все твердые тела могут быть условно разделены на следующие группы в порядке уменьшения степени упорядоченности [1]: 1) идеальный монокристалл; 2) монокристалл с дефектами, 3) поликристалл, 4) керамика, ситалл, 5) стекло, 6) аморфное твердое тело.

Среди поликристаллических материалов, которые весьма широко распространены в природе, особое место занимают оптические поликристаллы. Это среды, которые прозрачны в видимом и инфракрасном диапазоне длин волн. Оптические поликристаллы, как правило, синтезируются искусственно, хорошо разработанными керамическими методами, в том числе методом горячего прессования [4]. Поэтому в отечественной литературе поликристаллические оптические материалы обычно называются оптической керамикой [5,6]. *

Оптическая керамика обладает некоторыми принципиальными преимуществами по сравнению с оптическими монокристаллами [5]. Во-первых, она устойчива к высоким нагрузкам, так как границы зерен препятствуют раскалыванию кристаллов по определенным кристаллографическим плоскостям. Во-вторых, технология получения указанного материала менее дорогая и менее сложная. В-третьих, появляются широкие возможности создания

* Термин "керамика" является весьма неудачным синонимом словосочетания "оптические поликристаллы", так как дает неверное представление о строении указанных сред. В середине 70-х годов для обозначения оптических поликристаллических материалов был предложен термин "поликромь" - сокращенное обозначение поликристаллических оптических материалов - однако не получил широкого распространения. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться традиционным словосочетанием "оптическая керамика", что соответствует также ранее предложенному английскому "optical ceramics".

крупногабаритных блоков изделий даже из веществ, из которых выращивание монокристаллов невозможно. В то же время оптическая керамика в основном из-за неудовлетворительной чистоты используемого сырья уступает монокристаллам по оптическому качеству в видимом диапазоне длин волн.

Исходя из области предполагаемого применения, оптическую керамику можно разделить на три группы [7]:

- 1) пассивная,
- 2) люминесцентная,
- 3) электрооптическая.

Типичными представителями пассивной оптической керамики являются [5]: MgF_2 , Al_2O_3 , MgO , CaF_2 , LaF_3 , CdS , $ZnSe$, $AgCl$, $CdTe$. Эти материалы применяются в инфракрасной технике для создания окон, линз, обтекателей и других оптических элементов. Определение "пассивная" означает, что свойства данной оптической керамики не управляются внешними воздействиями.

Люминесцентная оптическая керамика, например, $ZnS+Ag$, характеризуется высокой яркостью свечения в синей области спектра, которое возбуждается ультрафиолетовыми, рентгеновскими и электронными лучами [7].

Электрооптическая керамика, как уже указывает само название, обладает электрооптическими эффектами, такими как электроуправляемое дупреломление и рассеяние света. Так как электрооптический эффект наиболее сильно выражен в сегнетоэлектриках [8], то электрооптическая керамика, как правило, в определенном интервале температур обладает спонтанной поляризацией. Поэтому электрооптическую керамику часто называют прозрачной сегнетокерамикой (ПСК) (этим обозначением в дальнейшем мы будем пользоваться).

Со времени появления первых публикаций о ПСК прошло 17 лет [9]. За эти годы исследования ПСК расширились, и некоторые составы ПСК типа ЦТСЛ (цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном), благодаря своим ярко выраженным электрооптическим свойствам, нашли применение в таких опто-

электронных устройствах, как широкоапертурные световые затворы [10], управляемые прозрачные [11], цифровые индикаторы [12], принтеры [13] и др. [14-17].

Кроме практического использования, ПСК представляет интерес и с точки зрения фундаментальных исследований. Это, в первую очередь, выяснение роли границ зерен на физические свойства поликристаллических материалов. На примере ПСК удобно исследовать также влияние композиционного беспорядка (нерегулярного размещения различных сортов ионов по эквивалентным кристаллографическим положениям) на электронные свойства и сегнетоэлектрические фазовые переходы. Следует отметить, что ПСК по сравнению с более изученной непрозрачной сегнето- и пьезокерамикой является более удобным объектом исследования, к нему можно корректно применять информативные оптические и фотоэлектрические методы исследования.

Настоящей работой поставлена цель дать представление об известных составах ПСК, сформулировать необходимые условия получения ПСК и рассмотреть электронно-дырочные процессы в ПСК и их связь с фотогальваническим эффектом, фазовыми переходами и механизмами голографической записи. Показано, что границы кристаллитов в ПСК оказывают слабое влияние на электронные процессы. Последние определяются главным образом наличием крупномасштабного флуктуационного потенциала, возникшего из-за случайного распределения собственных дефектов.

2. Состав и строение прозрачной сегнетокерамики

Уже известно более чем 200 систем твердых растворов и соединений, на основе которых создано более чем 700 составов ПСК (см. табл. I) ^{*}. Для большинства из них (I-15 в табл. I) определены электрооптические коэффициенты, для некоторых (16-18

^{*} Прозрачными будем считать такие составы, полированные пластины которых при толщине 200 мкм на длине волны 600 нм пропускают не менее чем 50% света.

Твердые растворы, соединения и кламмы твердых растворов, на основе которых созданы составы прозрачной сегнетокерамики.

№ п.п.	М а т е р и а л	Литература
1	2	3
1	$(Pb, Bi)(Zr, Ti)O_3$	[14]
2	$(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$	[18]
3	$(Pb, La)(Hf, Ti)O_3$	[19]
4	$(Pb, La)(Zn_{1/3}Nb_{1/3})O_3-(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$	[20]
5	$(Pb, Ba, La)Nb_2O_6$	[21]
6	$Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$	[22]
7	$(1-\alpha)Pb(Zr, Ti)O_3-\alpha \begin{pmatrix} Ba \\ Sr \\ Ca \end{pmatrix}_{1-z} \begin{pmatrix} Li_{1/2} & La_{1/2} \\ Na_{1/2} & Nd_{1/2} \\ K_{1/2} & Sm_{1/2} \end{pmatrix}_z (Zr, Ti)O_3$	[23]
	$0,15 \leq \alpha \leq 0,35; 0,20 \leq z \leq 0,99$	
8	$(1-\alpha)Pb(Zr, Ti)O_3-\alpha \begin{pmatrix} Ba \\ Sr \\ Ca \end{pmatrix} \begin{pmatrix} La_{1/2} \\ Nd_{1/2} \\ Sm_{1/2} \\ In_{1/2} \\ Al_{1/2} \\ Sc_{1/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Nb_{1/2} \\ Ta_{1/2} \\ Sb_{1/2} \end{pmatrix} O_3$	[23]
	$0,1 \leq \alpha \leq 0,2$	
9	$(1-\alpha)Pb(Zr, Ti)O_3-\alpha \begin{pmatrix} Ba \\ Sr \\ Ca \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Li_{2/5} \\ Na_{2/5} \\ K_{2/5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} W_{3/5} \\ Mo_{3/5} \end{pmatrix} O_3$	[23]
	$0,1 \leq \alpha \leq 0,25$	
10	$(1-\alpha)Pb \begin{pmatrix} Ba \\ Sr \\ Ca \end{pmatrix} \begin{pmatrix} La \\ Nd \\ Sm \\ Cd \\ In \\ Al \\ Bi \end{pmatrix} (Zr, Ti)O_3-\alpha \begin{pmatrix} Li \\ Na \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Ta \\ Nb \end{pmatrix} O_3$	[23]
	$0,035 \leq \alpha \leq 0,12$	[23]

1	2	3
11	$(1-\alpha)\text{Pb} \begin{pmatrix} \text{Ba} \\ \text{Sr} \\ \text{Ca} \end{pmatrix} (\text{Zr, Ti})\text{O}_3 - \alpha \begin{pmatrix} \text{La} \\ \text{Nd} \\ \text{Sm}_2 \end{pmatrix} \text{O}_3$ $0,03 \leq \alpha \leq 0,06$	[23]
12	$\text{Ba} \begin{pmatrix} \text{Pb}_{1/3} \\ \text{Ca}_{1/3} \\ \text{Sr}_{1/3} \end{pmatrix} \text{Nb}_{2/3} \text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$	[24]
13	$\begin{pmatrix} \text{Ba} \\ \text{Sr} \\ \text{Ca} \end{pmatrix} (\text{Zn}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$	[25]
14	$\begin{pmatrix} \text{Ba}_\alpha \\ \text{Sr}_{1-\alpha} \end{pmatrix} (\text{Nb}_2(3-\alpha/5))\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$	[26]
15	$(\text{Ba, La})\text{Ti}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$	[27]
16	$(\text{Sr}_{0,5} \text{Ba}_{0,5})\text{Nb}_2\text{O}_6$	[28]
17	$(\text{Pb, La})\text{TiO}_3$	[29]
18	$(\text{Pb, R}_A)(\text{Zr, Ti, R}_B)\text{O}_3$ $\text{R}_A = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{K}^{1+}, \text{Na}^{1+}, \text{Li}^{1+}$ $\text{R}_B = \text{In}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$	[30]

в табл. I) эти коэффициенты неизвестны. Наряду с твердыми растворами и соединениями в табл. I указаны также целые классы (7-14) материалов. Чтобы получить конкретный твердый раствор из материала данного класса, используется только один элемент из тех, которые приведены в вертикальных столбцах. Таких столбцов несколько, поэтому имеется множество вариантов образования твердых растворов. Так, например, японскими исследователями из фирмы "Хитачи" запатентовано 182 системы материалов, на основе которых создано около 500 составов ПСК [23]. Наиболее известной и наиболее широко применяемой в технике средой из выше отмеченных является система цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном - ЦТСЛ $x/y/z$, где x - концентрации лантана в атомарных процентах и y/z соот-

ветствует отношению Zr/Ti (твердый раствор 2 в табл. I). В дальнейшем мы будем часто использовать экспериментальные результаты, характеризующие именно указанную систему.

Что общее для приведенных в табл. I систем? Во-первых, все они являются сегнетоэлектриками сложного состава, созданных в большинстве случаев из многокомпонентных систем, и характеризуются гетеровалентной заменой ионов в эквивалентных кристаллографических положениях. Во-вторых, все они принадлежат к группе кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков. Основная часть составов имеет структуру типа перовскита, но некоторые системы (I5, I6 в табл. I) - структуру калиево-вольфрамовой бронзы. Существенно отметить, что получить сегнетоэлектрики с более простым составом в виде ПСК (напр., $BaTiO_3$) не удастся. В работе [31] сообщается об определении линейного электрооптического коэффициента для керамики $BaTiO_3$, однако измерения проведены на очень тонких шлифах, а светопропускание этих шлифов даже не приводится.

Почему ПСК наиболее легко получается на основе сегнетоэлектриков сложного состава? Нам представляется, что последнее связано с большой концентрацией дефектов в сегнетоэлектриках сложного состава, способствующих во время технологического процесса получения устранению пор - основного источника рассеяния света (см. раздел 3). Имеется несколько механизмов, объясняющих связь дефектности состава с пористостью материала:

1) гетеровалентные замещения при увеличении набора входящих в твердый раствор ионов приводят к образованию дополнительной концентрации точечных дефектов, обеспечивающих интенсивное протекание диффузионных процессов, а следовательно, и процессов спекания [32];

2) гетеровалентные модификаторы (напр., лантан для ЦТСЛ) замедляют рост зерен [33];

3) по планарным дефектам - плоскостям кристаллографического сдвига - при высоких температурах под воздействием давления осуществляется скольжение [34].

Все выше отмеченные механизмы могут в принципе привести к

снижению пористости и соответственно к увеличению светопропускания материала. Однако оказывается, что не все беспористые сегнетоэлектрики сложного состава являются прозрачными. Имеется еще одна существенная особенность составов ПСК.

Все ПСК, созданные на основе систем, представленных в табл. I, как правило, имеют довольно низкую температуру сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c \leq 150$ °C). Так, например, все 536 составов ПСК, описанных в работе [23], имеют T_c в пределах от 40 до 150 °C. Такая особенность обусловлена характерным для сегнетоэлектриков увеличением спонтанного дву-преломления кристаллитов Δn_c с понижением температуры, при $T < T_c$. Различно ориентированные кристаллиты, имеющие большую оптическую анизотропию, сильно рассеивают проходящий свет (см. раздел 3), поэтому их светопропускание при комнатной температуре мало. Таким образом, вторым необходимым условием получения ПСК является "малая" величина оптической анизотропии кристаллитов, что, как правило, осуществляется вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. Третьим необходимым условием получения ПСК является ее высокоомность. Должно отсутствовать поглощение света на свободных носителях заряда и незначительно поглощение в видимом диапазоне длин волн ($\alpha \leq 0,1$ см⁻¹). Темновая проводимость σ_T в ЦТСЛ 8-9/65/35, например, при комнатной температуре составляет 10^{-15} (Ом·см)⁻¹. При восстановлении в ЦТСЛ образуются кислородные вакансии и материал быстро теряет прозрачность - появляется широкая полоса поглощения во всем видимом диапазоне длин волн и ПСК приобретает черную окраску. Показано, что заметное поглощение в ЦТСЛ начинается уже при $\sigma_T \geq 10^{-13}$ (Ом·см)⁻¹ [35].

Для получения высокоомных составов ПСК необходимо модифицировать "сегнетокерамики" добавками, т.е. элементами, валентность которых больше валентности замещаемых атомов [3,32]. Последние образуют донорные центры ($\Delta \sigma^{3+}$ для ЦТСЛ), которые частично компенсируют акцепторные центры (вакансии свинца для ЦТСЛ) и снижают темновую проводимость (см. раздел 4 о механизмах электропроводности). Таким образом, сегнетомягкие добавки оказывают положительное влияние на образование ПСК.

Модифицирование способствует также устранению пор, уменьшению Δn_c , и, следовательно, получению ПСК. Самый богатый опыт направленного модифицирования с целью получения ПСК накоплен японскими исследователями Иокосука и др. [23-26]. Изучая влияние различных добавок на светопропускание материалов, созданных на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), указанные авторы пришли к выводу, что влияние модификаторов определяется их валентностью [23]. На светопропускание слабо влияют добавки элементов I и II групп Периодической системы. Элементы III группы (*B, Sc, Y, Al, Ga, In, Tl*), V группы (*V, Nb, Ta, N, P, As, Sb, Bi*), VI группы (*Cr, Mo, W, Se, Te*), а также *La, Sm* и *Nd* увеличивают светопропускание. В то же время введение элементов VII группы (*Mn, Tc, Re, Cl, Br, I, At*) и VIII группы (*Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt*) существенно уменьшает светопропускание. Причина изменения светопропускания в работах [23-26] не обсуждается.

Оказывается, что при введении *Sm* и *Nd* в количестве больше чем 5% ПСК становится непрозрачной, что авторами работы [23] объясняется как следствие возникновения слишком больших искажений решетки при замене в подрешетке двухвалентного иона *Ba* или *Sr* трехвалентными *Sm* и *Nd*. Для устранения этого явления в [23] предложено модифицирование одновременно двумя элементами различной валентности, чтобы их сумма соответствовала валентности 2. Показано, что замена *Ba* или *Sr* в подрешетке *A* составными гетеровалентными модификаторами $K_{1/2} Sm_{1/2}$ или $Na_{1/2} Nd_{1/2}$ позволяет увеличить концентрацию добавки без существенного уменьшения светопропускания. Двойное модифицирование успешно используется в классах 7-9 (см. табл. I).

Для выяснения механизма влияния модифицирующих добавок рассмотрим вкратце принципы модифицирования твердых растворов типа ЦТС, а также многокомпонентных систем, цель которого изменение их пьезоэлектрических свойств [3, 32]. При введении в ЦТС модификаторов (М), валентность которых больше валентности замещаемых атомов ($\eta_{MA(B)} > \eta_{A(B)}$), так называемых сегнетомягких модификаторов, как правило, уменьшается коэрцитив-

нсе поле E_C , механическая добротность θ_M , снижается температура фазового перехода T_C , темновая проводимость σ_T , увеличивается диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери $tg\delta$. При введении модификаторов, валентность которых меньше валентности замещаемых атомов ($\eta_{MA(B)} < \eta_{A(B)}$), так называемых сегнетожестких модификаторов, наблюдается увеличение E_C, θ_M, σ_T и уменьшение ϵ . Общеизвестным является следующий механизм наблюдаемых явлений [3,32]. При гетеро-валентном модифицировании изменяется дефектность твердого раствора: увеличивается число свинцовых вакансий (вакансий в подрешетке A), если $\eta_{MA(B)} > \eta_{A(B)}$. Путем введения сегнетомягких модификаторов дополнительно образующиеся вакансии свинца уменьшают величину спонтанной деформации, что приводит к увеличению подвижности доменных стенок, облегчению доменных переориентаций, и, следовательно, увеличению ϵ и $tg\delta$. Сегнетожесткие модификаторы действуют противоположным образом [3]. Для многокомпонентных систем имеет место аналогичные влияния модификаторов [32].

Величина светопропускания ПСК в основном определяется пористостью материала и величиной спонтанного дву-преломления Δn_C кристаллитов. Оба эти фактора управляются модифицированием. Действительно, сегнетомягкие модификаторы способствуют образованию вакансий [3], обеспечивающих интенсивное протекание диффузионных процессов. В результате улучшается процесс спекания и уменьшается пористость ПСК.

Спонтанное дву-преломление по законам термодинамики пропорционально спонтанной деформации (см. раздел 3). Поэтому модификаторы, уменьшающие спонтанные деформации и температуру перехода T_C , должны также способствовать увеличению светопропускания. Таким образом, сегнетомягкие модификаторы являются в то же время модификаторами, способствующими увеличению светопропускания.

Это и наблюдается в эксперименте [23]. По-видимому, модифицирующие ионы элементов III группы, а также La, Sm, Nd входят в основном в подрешетку A перовскита ABO_3 , образуют донорные центры и способствуют возникновению свинцовых вакансий. Ионы элементов V и VI групп входят в основном в подрешетку B и также способствуют увеличению дефектности и, следовательно, светопропусканию ПСК.

Далее рассмотрим более подробно строение ПСК. Информацию о строении дает изучение микроструктуры поликристаллической и протравленной поверхности ПСК. Термическое травление позволяет для ЦТСЛ выявить границы зерен, а химическое травление - ориентации доменов [14]. Зерна-кристаллиты в ПСК имеют однородное строение и образуют плотную упаковку. Граница между зернами имеет ширину порядка несколько сотых долей микрона [36]. Кристаллиты механически очень тесно связаны друг с другом. Если тонкую пластину ПСК типа ЦТСЛ 9/65/35 сломать, то, оказывается, трещина, как правило, не проходит по границам зерен [14]. Плотность ПСК весьма близка к теоретической. Объем вакуумных пор не более чем 0,001% (см. раздел 2). Линейный размер пор менее 100 нм [36].

От обычной керамики (непрозрачной) ПСК отличается однофазностью - тонкие границы кристаллитов в ПСК представляют собой дислокации и (или) места сегрегации примесей [14]. Аморфная фаза на границах зерен в ЦТСЛ 9/65/35 не регистрируется [36]. Непрозрачная сегнетоэлектрическая керамика характеризуется более широкими границами зерен и содержит аморфную фазу [2, 36]. Границы зерен, как правило, имеют отличающиеся от значений для зерен величины диэлектрической проницаемости и удельной проводимости. При явлениях, связанных с движением структурных элементов (диффузия, теплопроводность, электропроводность, пластическая деформация), границы кристаллитов могут сильно влиять на свойства керамики. Особенно ярко это прослеживается в пьезосторной керамике и в керамике с барьерным слоем [37, 38]. В указанных материалах кристаллиты низкоомны, а границы кристаллитов - высокоомны.

Высказано два противоположных мнения о роли границ зерен на процесс электропроводности в ПСК типа ЦТСЛ, представляющей собой изолятор ($\epsilon_r \approx 10^{-15} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$):

1) в заранее поляризованной ПСК на границах кристаллитов образуются потенциальные барьеры, которые ответственны за фотогальванический эффект в ЦТСЛ [39];

2) в процессе электропроводности барьеры на границах кристаллитов не образуются, поскольку не наблюдается харак-

терный излом на вольт-амперных характеристиках темновой проводимости, обусловленный понижением этих барьеров во внешнем поле [40].

Нам представляется, что следует отдать предпочтение второй точке зрения. Действительно, оптические исследования показывают, что в материалах ЦТСЛ доменная структура не претерпевает разрыва на границах зерен [14,41]. Кроме того, в данных материалах слабо выражена также аномалия темновой проводимости вблизи фазового перехода [40,42], характерная для позисторных материалов. Совокупность приведенных экспериментальных фактов указывает на незначительную роль границ зерен в ПСК на процесс электропроводности, и в дальнейшем, при рассмотрении электронно-атомных явлений в ПСК, границы зерен мы не будем учитывать.

С в о й с т в а ПСК определяются тремя факторами: химическим составом, кристаллографической структурой зерен и строением или микроструктурой. По тем свойствам, которые определяются химическим составом и параметрами кристаллической решетки (плотность, температура фазового перехода, спектральная область пропускания света, показатель преломления) ПСК весьма близка соответствующим монокристаллам. * Но по тем свойствам, которые определяются строением, т.е. механическим, электрооптическим, диэлектрическим и др., ПСК существенно отличается от монокристаллов своей начальной (без внешнего воздействия) изотропностью.

В идеальном монокристалле трансляционная симметрия имеет место во всем объеме, а в ПСК - только в пределах кристаллитов. Хаотическая ориентация кристаллитов обуславливает начальную изотропность свойств ПСК. Поликристаллическая струк-

* Сопоставлять данные монокристалла и ПСК соответствующего состава в общем случае не представляется возможным, так как монокристаллы сложного состава (см. табл. I) не выращены. Исключение составляет соединение $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, которое получено в виде монокристалла и ПСК [22]. Однако проведены подробные исследования монокристаллов и керамики того же химического состава для многих составов пассивной оптической керамики [5], а также непрозрачной сегнетокерамики [3], результаты которых подтверждают сделанный нами вывод.

тура ПСК позволяет сочетать целый ряд оптических и электрооптических свойств, присущих монокристаллам с изотропными механическими, исходных электрооптических и некоторых других характеристик, присущих стеклообразным материалам. В указанной совокупности свойств заключается универсальность и основные достоинства ПСК.

Кристаллиты в ПСК имеют определенное распределение по размерам. При низких температурах ($T < T_c$) растут спонтанные деформации элементарной ячейки. Существенная анизотропия спонтанной деформации и разброс кристаллитов по размерам приводит к механическому зажатию кристаллитов при $T < T_c$ [32]. Минимизация упругой энергии кристаллитов достигается механически двойникованием. При $T < T_c$ кристаллиты разбиваются на домены для минимизации полей деполяризации. Учитывая сложный состав ПСК (табл. I), кристаллиты содержат много вакансий, дислокаций и других дефектов (см. подраздел 4.1).

В первом приближении свойства ПСК можно представить как результат усреднения свойств отдельных кристаллитов. В неполяризованном состоянии * ПСК изотропна и обладает симметрией $\infty/\infty m$. Поляризация нарушает изотропность. В керамике возникает выделенное направление, совпадающее с поляризующим полем. Максимальное значение остаточной поляризации $P_{ост}$ и двупреломления $\Delta n_{ост}$ определяется углами между разрешенными симметрией полярными направлениями и внешним полем. Чем больше таких разрешенных состояний, тем больше $P_{ост}$ и $\Delta n_{ост}$ [14, 32]. Однако в керамике, как правило, не осуществляется полная ориентация полярных осей: из-за механического зажатия кристаллитов, отличающихся от 180-градусных, доменные переориентации затруднены. Поляризованная ПСК имеет симметрию ∞m , и ее свойства определяются данной симметрией.

Описание свойств ПСК как результат усреднения свойств отдельных кристаллитов с учетом их электрического и механи-

* Поляризованным состоянием понимается обработка ПСК во внешнем электрическом поле с целью переориентации доменов.

ческого взаимодействия не представляется возможным. Не известны, во-первых, свойства и структура кристаллитов, поскольку до сих пор не выращены монокристаллы такого сложного состава (см. табл. I). Во-вторых, многие составы ПСК на фазовой диаграмме находятся в области нечеткой симметрии [17]. Кроме того, учет электрического и механического взаимодействия кристаллитов и наличие дефектов делают эту задачу в математическом аспекте очень сложной.

Единственным способом решения проблемы является систематический целенаправленный анализ экспериментальных данных для выявления причин, оказывающих доминирующее влияние на формирование свойств ПСК, т.е. должна быть установлена корреляция химический состав - структурные особенности - макроскопические свойства.

3. Светопропускание прозрачной сегнетокерамики

Светопропускание ПСК определяется выбором материала и технологией изготовления.

Основными физическими факторами, порождающими потери света полированной пластины из ПСК, являются отражение света от поверхности пластины, поглощение и рассеяние света.

Потери на отражение R для передней поверхности образца типа ЦТСЛ с показателем преломления $n = 2,5$ при нормальном падении света составляет 16%. Многократное отражение от обеих поверхностей образца увеличивает R до 30%. Потери на отражение можно снизить, применяя просветляющие покрытия.

Поглощение как в ПСК, так и в родственных сегнетовалектрических монокристаллах [7] в интервале от 0,4 до 5 мкм довольно слабое. Так, например, коэффициент поглощения, определенный нами для ЦТСЛ 10/55/35 методом сравнения с использованием двух аналогичных образцов различной

толщины, составляет 1 см^{-1} для $\lambda = 450 \text{ нм}$ и $0,1 \text{ см}^{-1}$ для $\lambda = 550 \text{ нм}$. Предполагается [43], что примесное поглощение на свободном PbO , расположенном на границах зерен, обуславливает поглощение вблизи области фундаментального поглощения ЦТСЛ. В то же время в ПСК не появляются выраженные полосы примесного поглощения ни при модифицировании, ни при протекании окислительно-восстановительных реакций [35,44-46].

В кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках, какими являются различные составы ПСК (см. табл. I), край фундаментального поглощения находится при $0,34-0,38 \text{ мкм}$. Определение точного положения краев зоны невозможно, поскольку вблизи края имеется дополнительное поглощение, которое во многих материалах, в том числе в сегнетоэлектрических монокристаллах описывается правилом Урбаха [8,47]. В работе [44] исследован край поглощения в ЦТСЛ 8-10/65/35 до $\alpha \leq 300 \text{ см}^{-1}$. Показано, что в этом интервале изменений α закон Урбаха не выполняется. Однако недавно В.И.Заметиным изучен край поглощения в ЦТСЛ 10/65/35 до $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$ и установлена экспоненциальная форма края. Пока отсутствует точное объяснение правила Урбаха, хотя надежно установлено, что дефекты [48] и электрон-фононное взаимодействие [49] могут привести к уширению края.

Граница прозрачности в ПСК обычно простирается до $\lambda = 6-7 \text{ мкм}$, где начинается поглощение на колебаниях решетки. При $\lambda = 12-14 \text{ мкм}$ ПСК практически полностью поглощает падающее излучение.

Рассеяние света в ПСК определяется в основном двумя факторами: рассеянием на микропорах и на оптически анизотропных доменах или зернах. Причиной рассеяния света в обоих случаях является градиент показателя преломления n на границах зерно - пора, домен - домен или зерно - зерно. При прохождении этих границ световой пучок преломляется и, следовательно, изменяет свое направление.

Рассеяние на микропорах подробно изучено экспериментально на материалах, зерна которых являются оптически изотропными [6,14]. Рассеяние света на таких микропорах определяется целым рядом факторов:



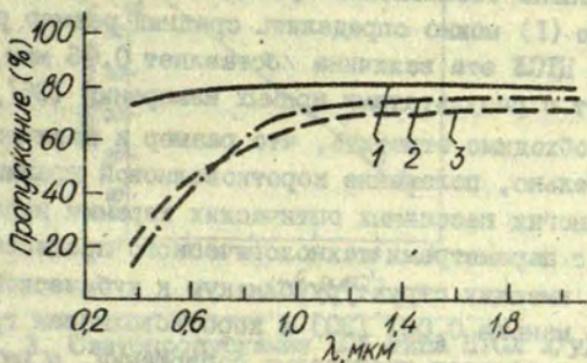
размером, формой и количеством пор, их изотропностью и способностью поглощать свет, разностью показателей преломления основного вещества и пор, длиной волны проходящего света и плоскостью ее поляризации [50]. Зависимость индикатрисы рассеяния света от указанных факторов чрезвычайно сложна. Поэтому до сих пор теоретически рассмотрены лишь наиболее простые случаи рассеяния, когда частицы монодисперсны, рассеивают свет независимо друг от друга и осуществляется только однократное рассеяние [51].

Для описания прохождения света через оптическую керамику сравнительно часто пользуются уравнением Рамана [6], связывающим интенсивность света I , проходящего вдоль направления падающего луча, от диаметра d и концентрации вакуумных пор:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} e^{-\alpha c t d \left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2}, \quad (1)$$

где I_0 - интенсивность падающего света, t - толщина образца в сантиметрах, α - эмпирическая постоянная, равная приблизительно 7, c - объемная доля пор, Δn - разность показателей преломления среды и пор. Применимость выражения (1) для описания прозрачности оптических керамик в коротковолновой области спектра демонстрируется на рис. 1.

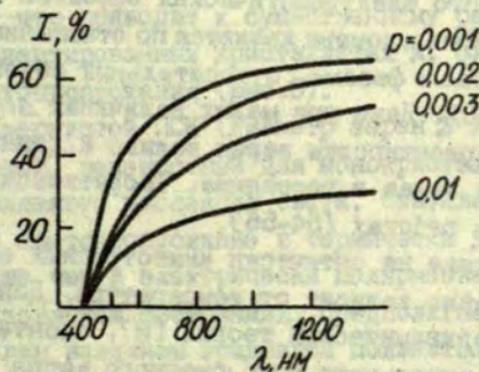
Из выражения (1) следует, что получение оптической керамики наиболее легко осуществимо из материалов с низкими показателями преломления, поскольку в данном случае мала величина Δn . Для пассивной оптической керамики эта закономерность выполняется: технология получения MgF_2 с $n = 1,38$ намного проще, чем технология получения $ZnSe$ с $n = 2,48$. Сегнетоэлектрические материалы имеют большие показатели преломления ($n > 2$) [8], поэтому для получения ПСК необходимо применять жесткие режимы горячего прессования для удаления пор: горячее прессование в атмосфере кислорода с выдержкой до 16 часов при температуре 1150 °C [16]. Влияние пористости ЦТСЛ на пропускание качественно хорошо описывается выражением (1) и показано на рис. 2. Зная величину $n = 2,5$, суммарный объем



Р и с. 1. Зависимость прозрачности моно- и поликристаллической окиси магния в коротковолновой области спектра.

1 - монокристалл, 2 - поликристалл по уравнению (2)

$c = 0,03\%$, $d = 0,2$ мкм, 3 - поликристалл по данным работы [52]. Толщина образца 1 мм.



Р и с. 2. Светопропускание керамики состава ЦТСЛ в зависимости от длины волн [30]. ρ - объемная пористость.

пор и степень ослабления проходящего света (см. рис. 2), по уравнению (1) можно определить средний размер рассеивающих пор. Для ЦТСЛ эта величина составляет 0,06 мкм, что хорошо совпадает с результатами прямых измерений [36].

Необходимо отметить, что размер и количество пор и, следовательно, положение коротковолновой границы прозрачности для многих пассивных оптических керамик непосредственно связаны с параметрами технологического процесса [6]. В составах ПСК, имеющих структуру, близкую к кубической, объемная пористость меньше 0,001 [30] и коротковолновая граница прозрачности определяется процессами поглощения, а не рассеянием света. Такой вывод подтверждается наблюдаемой нами корреляцией между спектральной зависимостью пропускания и спектральной зависимостью фотопроводимости в ЦТСЛ [53].

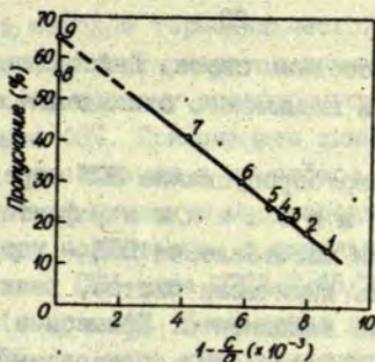
Рассеяние света на оптически анизотропных доменах и зернах играет большую роль в ПСК из-за проявления в ней спонтанного и (или) индуцированного электрооптических эффектов [14]. Различно ориентированные зерна и домены являются по отношению к рассеянию света двумя различными фазами, относительный объем которых может составлять 50%. Даже при малых величинах Δn в этом случае влияние ориентировки зерен велико и данный механизм дает существенный вклад в рассеяние. Теоретически этот механизм рассмотрен в работах [54-56].

Рассеяние на оптически анизотропных зернах и доменах в ПСК существенно зависит от температуры. Действительно, согласно термодинамической теории [8], спонтанное двупреломление Δn_c для отдельного монодоменного зерна ПСК класса выражается:

$$\Delta n_c = \frac{1}{2} n^3 P_c^2 (M_{11} - M_{12}), \quad (2)$$

где n - показатель преломления, P_c - спонтанная поляризация, M_{11} , M_{12} - квадратичные электрооптические постоянные.

По мере снижения температуры, спонтанная поляризация и связанное с ней искажение элементарной ячейки $(\frac{c}{a}-1)$ увеличивается, поскольку $(\frac{c}{a}-1) \sim P_c^2$ [32]. В соответствии с (2) рас-



Р и с. 3. Светопропускание ПСК типа ЦТСЛ $x/y/z$ в зависимости от тетрагональности решетки.

Пункт 1 - $x/y/z = 2,5/90,8/9,2$; 2 - $3/89,6/10,4$; 3 - $3,5/88,2/11,8$; 4 - $4,0/87,0/13,0$; 5 - $4,5/86,0/14,0$; 6 - $5,0/84,0/16,0$; 7 - $6,0/80,5/19,5$; 8 - $7,0/75,0/25,0$; 9 - $7,8/70,0/30,0$ [57].

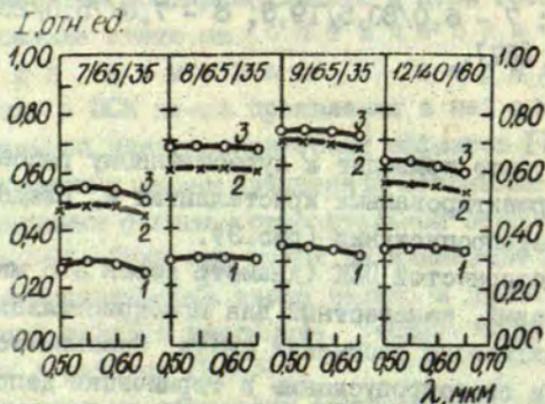
тет также Δn_c , что приводит к существенному рассеянию света на различно ориентированных кристаллитах и, следовательно, к уменьшению светопропускания (рис.3).

В крупнозернистой ПСК (диаметр зерен ≥ 3 мкм) типа ЦТСЛ наблюдается новый, неизвестный для монокристаллов эффект электрически управляемого рассеяния света. Оказывается, что для такой керамики светопропускание в термически деполяризованном состоянии больше чем в электрически поляризованном и электрически деполяризованном состояниях. Предполагается, что этот эффект обусловлен наличием градиента показателя преломления на границах доменов, а также процессами индуцирования "новой" фазы во внешнем электрическом поле (см.лит. в [17]). Необходимо отметить, что электрически управляемое двупреломление может иметь место только в оптически анизотропных и гериалах, характеризующихся доменной структурой.

Внутренние механические и электрические напряжения также могут привести к изменению двупреломления и соответственно

к дополнительному рассеянию света. Действительно, после нагрева ПСК до 600 °С и медленного охлаждения светопропускание увеличивается [17].

Кроме того, светопропускание ПСК определяется также технологическими факторами. Основные задачи технологии изготовления ПСК - устранить объемную пористость и получить химически чистые, реакционноспособные и однородные исходные компоненты. Примеси и неоднородность химического состава ПСК приводят к образованию локальных областей, которые рассеивают свет и соответственно уменьшают светопропускание [14]. Влияние технологических факторов на пропускание ПСК типа ЦТСЛ иллюстрируется на рис. 4. Исходное



Р и с. 4. Спектральная зависимость светопропускания для некоторых составов ПСК типа ЦТСЛ при различных технологических режимах изготовления [58].

1 - исходное сырье, полученное по методу термохимической реакции горячим прессованием; 2 - исходное сырье - по методу термохимической реакции, горячим прессованием в атмосфере кислорода; 3 - исходное сырье - химически осажденный порошок, горячим прессованием в атмосфере кислорода. Толщина образцов 1 мм.

сырье, полученное методом термохимической реакции в твердой фазе смеси оксидов, характеризуется химической неоднородностью и наличием примесей, поэтому светопропускание такой керамики не поднимается выше 40%. Применением химически соосажденного сырья и горячего прессования в атмосфере кислорода удается существенно снизить химическую неоднородность, концентрацию примесей и объемную пористость. В результате светопропускание оптически изотропной ПСК типа ЦТСЛ 9/65/35 близка к теоретически возможной (см. рис. 4). Уменьшение светопропускания в ряду ЦТСЛ λ /65/35 по мере уменьшения λ объясняется увеличением оптической анизотропии материалов, что приводит к дополнительному рассеянию света.

Таким образом на основе вышеизложенного можно сформулировать следующие основные необходимые технологические и материаловедческие условия получения ПСК. Это, во-первых, высокая химическая чистота и однородность исходного сырья, во-вторых, малая объемная пористость, $p \leq 0,001$ и, в-третьих, малая оптическая анизотропия кристаллитов, $\Delta n_c \leq 0,01$.

Первое условие выполняется хорошо для химически соосажденного сырья. Для реализации второго условия желательно выбирать сегнетоэлектрики сложного состава, характеризующиеся большой концентрацией точечных и протяжных дефектов, способствующих устранению пор и в процессе синтеза применять методику горячего прессования. Условие малой оптической анизотропии выполняется обычно для таких составов, температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов T_c которых близки к рабочей температуре T_0 . Если $T_c \gg T_0$; то большая оптическая анизотропия кристаллитов при $T = T_0$ и случайное распределение оптических осей кристаллитов приводит к сильному рассеянию света и светопропускание материала мало. Уместно отметить, что в большинстве устройств, созданных на основе ПСК [10-13], в качестве рабочей среды используется ЦТСЛ 9/65/35, т.е. оптически изотропный материал при отсутствии внешних воздействий. Выполнению второго и третьего условия способствует модифицирование ПСК сегнетомягкими добавками (см. раздел 2).

Таким образом составы ПСК следует искать среди сегнетоэлектриков сложного или многокомпонентного состава, которые модифицированы сегнетомягкими добавками и имеют низкую температуру сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c \leq 150^\circ\text{C}$).

4. Электронные свойства прозрачной сегнетокерамики

Электронные свойства ПСК определяются в основном кристаллическими зернами, поскольку границы между кристаллитами тонкие ($\approx 0,01$ мкм) и на них не накапливаются объемные заряды (см. разд. 2). ПСК имеет сложный, часто нестехиометрический состав, поэтому зерна такой керамики должны содержать значительное количество нарушений кристаллической решетки (дефектов). Электронные свойства в видимом диапазоне длин волн (вне области фундаментального поглощения) в основном определяются этими нарушениями. Рассмотрим их подробнее.

4.1. Дефекты

Наиболее подробно природа дефектов изучена в непрозрачной пьезоэлектрической керамике цирконата-титаната свинца (ЦТС) - базового состава популярной ПСК типа ЦТСД. ЦТС принадлежит к сложным смешанным оксидам со структурой перовскита с общей формулой ABO_3 . Титанат свинца, цирконат свинца и твердые растворы на их основе $Pb(Zr, Ti)O_3$ характеризуются тем, что однофазное строение (или область гомогенности) имеют также нестехиометрические составы [59]. Если в качестве независимых компонентов выбрать оксид стехиометрического состава AO и кислород, то нестехиометрический состав может быть представлен формулой [59]:



Параметр γ характеризует нестехиометрию по содержанию компонента AO , а параметр δ - дополнительную нестехиометрию по кислороду.

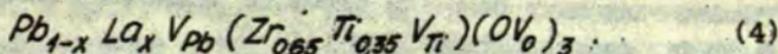
Оказывается, что в сегнетоэлектриках типа перовскита имеет место значительная f -нестехиометрия. При 1200-1400 К предельная f -нестехиометрия в $PbTiO_3$ и $ZrTiO_3$ достигает величины $f \approx 0,10$ (см. [59]). Нестехиометрия по кислороду, характеризующая параметром δ , в то же время весьма мала, она составляет намного меньше $3 \cdot 10^{-4}$ для ЦТС. Специфика нестехиометрии рассмотренных составов заключается в том, что из кристаллической решетки этих оксидов могут быть удалены значительные эквивалентные количества ионов A^{2+} и O^{2-} , в то время как внедрение дополнительных ионов кислорода и A^{2+} затруднительно.

Считается [59], что значительную f -нестехиометрию нельзя объяснить только на основе представлений о точечных дефектах. Необходимо также учесть наличие протяженных дефектов типа плоскостей кристаллографического сдвига.

Нестехиометрия по оксиду свинца изучена также в ПСК типа ЦТСЛ 7-, 8- и 9/65/35 [34, 60-63]. Близкие радиусы ионов свинца ($r_{Pb} = 0,120$ нм) и лантана ($r_{La} = 0,115$ нм), а также результаты измерения диффузии Кнудсена [57] свидетельствуют, что ионы La^{3+} полностью встраиваются в подрешетку свинца. Для соблюдения электронейтральности твердого раствора необходимо допустить образование вакансий.

Имеется несколько моделей образования вакансий в ЦТСЛ. Согласно [63], избыточный положительный заряд компенсируется образованием половинного по отношению к количеству введенного лантана количества вакансий в положениях свинца (V_{Pb}). Нестехиометрия по PbO в [63] объясняется образованием дополнительных вакансий в подрешетке титана (V_{Ti}).

В работах [61] и [62] приводятся другие формулы дефектности ЦТСЛ, допускающие образование в количествах, зависящих от нестехиометрии по PbO , вакансий во всех трех подрешетках:



Так, например, в твердом растворе ЦТСЛ 8/65/35 определенная методом диффузии Кнудсена концентрация вакансий в подрешетке свинца V_{Pb} составляет 2,48%, в подрешетке титана V_{Ti} - 0,75%

[61]. При малых концентрациях лантана ($\chi < 4\%$) вакансии образуются только в подрешетке свинца, однако при $\chi > 5\%$ образование вакансий происходит в подрешетке и свинца и титана [62,63].

Приведенные выше модели точечных дефектов критикуются в [34,64]. По данным работы [64], взаимная диффузия Ti и Zr в ЦТСЛ, которая обуславливает концентрацию вакансий в подрешетке В, не зависит от содержания PbO в пределах области гомогенности. Поэтому нестехиометрию по оксиду свинца невозможно объяснить перераспределением вакансий в положениях свинца и титана. В [34] выдвигается предположение, что нестехиометрический деф и ц и т PbO , как у составов ЦТС, связан с накоплением плоскостей кристаллического сдвига. Эти дефекты образуются удалением слоя PbO из идеальной правильной решетки перовскита. Сверхстехиометрический избыток оксида свинца в пределах области гомогенности связан с образованием когерентных прослоек PbO со структурой галита [34]. Следует добавить, что впервые идея о наличии протяженных дефектов (или дефектов Вадслея) в ЦТСЛ была высказана Мейцлером [65].

Резюмируя отметим, что механизмы нестехиометрии и дефектности ЦТСЛ до сих пор в деталях не ясны. Для дальнейшего рассмотрения важно подчеркнуть два момента, которые, по-видимому, реализуются в ЦТСЛ и в других составах ПСК (см. табл.1). Это, во-первых, беспорядок замещения гетеровалентных ионов. В ЦТСЛ ионы La^{3+} замещают Pb^{2+} . Такая гетеровалентная замена приводит к локальному искажению решетки, поэтому замещаемые ионы можно считать дефектами для всего кристаллита, во-вторых, возникновение из-за большой летучести оксида свинца [3] вакансий, главным образом в подрешетке свинца. Концентрация этих двух основных типов собственных дефектов очень высокая, составляет 10^{21} см^{-3} [61-63].

Оценим концентрацию примесных центров в ЦТСЛ. В табл.2 приведены данные спектрохимических анализов [14] изготовленного в фирме "Сандиа" (США) состава ЦТСЛ 8/65/35 и нейтронно-активационного анализа [66] состава ЦТСЛ 10/65/35, синтезированного в НИИУТТ из химически соосах-

Содержание и концентрация примесных элементов в ПСК типа ЦТСЛ

№ п.п.	Примесный элемент	ЦТСЛ 8/65/35		ЦТСЛ 10/65/35	
		содержание эл-тов, г/г	концентрация эл-тов, см ⁻³	содержание эл-тов, г/г	концентрация эл-тов, см ⁻³
1	Fe	$50 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{18}$	$20 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{18}$
2	Si	$50 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{18}$	-	-
3	Al	$200 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{19}$	$60 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{18}$
4	Ca			$0,3 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{16}$
5	Ag			$0,7 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{16}$
6	Zn			$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{17}$
7	Rb+Sm			$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{17}$
8	Mn			$4,8 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{16}$
9	V			$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{16}$

денного сырья (применялся пероксогодроксополимерный способ получения сырья [67]).

Концентрация примесных центров в ЦТСЛ в общем случае меньше чем концентрация собственных дефектов (10^{21} см⁻³). Большое содержание алюминия в ПСК фирмы "Сандия" объясняется обогащением шихты алюминием в процессе помола, поскольку помол осуществляется алюминиевыми шарами. Нами помол осуществляется яшмовыми шарами, поэтому примесь алюминия в последнем случае ниже.

Необходимо отметить, что концентрация неконтролируемых примесей в ПСК намного выше чем в полупроводниковых материалах (Si, Ge, и др.), поскольку для полупроводниковых сред разработаны эффективные методы очистки. Для ПСК такие методы до сих пор не созданы. Большая концентрация неконтролируемых примесей в ПСК не позволяет применять инжекционные [68] и другие полупроводниковые методы исследования.

4.2. Механизм электропроводности

Как показывают измерения [69,70], ионная проводимость ЦТСЛ начинает проявляться при $T \geq 350$ °С. В [70] отмечается, что введение лантана способствует возникновению механизма ионной проводимости из-за увеличения концентрации вакансий и что этот механизм обусловлен миграцией ионов кислорода. Ниже 350 °С в ЦТСЛ осуществляется главным образом собственная дефектная проводимость.

Механизм электропроводности в ЦТСЛ в работах [45,46,53] интерпретирован на основании теории "прямых зон". В то же время ряд явлений указывает на то, что в ЦТСЛ энергетические зоны модулированы и этот материал является сильно легированным и компенсированным (СЛК) сегнетоэлектриком:

1) большая концентрация дефектов (10^{21} см⁻³) - вакансий свинца, выступающих обычно в качестве акцепторов *, и ионов лантана (La^{3+}), выступающих в качестве доноров [3], сопровождается низкой темновой проводимостью - 10^{-15} (Ом·см)⁻¹ и фотопроводимостью [35,45] ($\phi \mu \tau \approx 10^{-12}$ см²/В, где ϕ - квантовый выход, μ - подвижность, τ - время жизни фотоносителей); величина темновой проводимости уменьшается по мере увеличения концентрации лантана [40,70];

2) легирование ЦТСЛ элементами *Fe, Nd, Sm, Ce* (до 2%) не приводит к увеличению фотопроводимости [45 46];

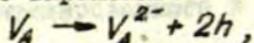
3) выполнение закона Мотта для темновой проводимости при низких температурах и наличие характерной для СЛК-полупроводников температурной зависимости фотопроводимости 40 ;

4) наличие долговременной остаточной проводимости после выключения освещения [40];

5) характер температурной зависимости теплопроводности

*

Вакансии в положениях *A* перовскитовой ячейки притягивают электроны, чтобы завершить достройку электронных оболочек ионов кислорода, окружающих вакансии. Таким образом вакансия V_A действует как акцептор, вызывая появление дырок в решетке согласно выражению:



где *h* - дырка.

[71] и теплоемкости [72] при низких температурах в ЦТСЛ совпадает с аналогичной зависимостью в аморфных веществах; в то же время в аморфных материалах часто выполняются условия СЛК-полупроводников [73].

б) большая ширина запрещенной зоны ($E_g > 3 \text{ эВ}$) для ЦТСЛ, а также других составов ПСК способствует их самокомпенсации [74].

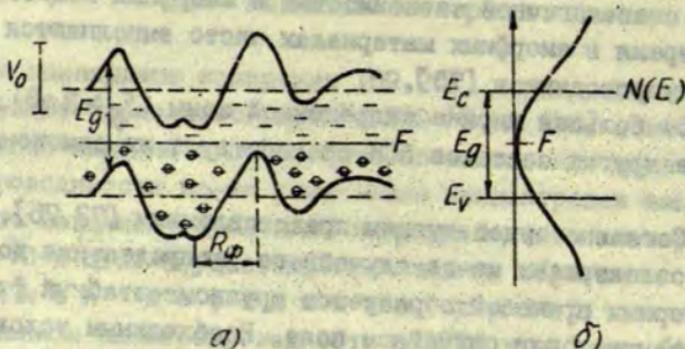
Согласно существующим представлениям [73, 75], в СЛК-сегнетоэлектриках из-за случайного распределения донорных и акцепторных примесей образуется крупномасштабный флуктуационный потенциал или случайное поле. Необходимым условием возникновения случайного поля является "перекрывание" полей, создаваемых отдельными случайными элементами структуры:

$$N_d^{-1/3} \leq \max \{r_0, r^{-1}\}, \quad (5)$$

где N_d - концентрация дефектов, r_0 - радиус экранирования, r^{-1} - радиус локализации электрона на дискретном примесном уровне. К существенному увеличению случайного поля приводит донорно-акцепторная компенсация: при низких температурах акцептор (вакансия V_{Pb} для ЦТСЛ) захватывает электрон ближайшего донора (La^{3+} для ЦТСЛ) и заряжается отрицательно. Таким образом, кроме нейтральных доноров, образуются положительно заряженные доноры и равное им число отрицательно заряженных акцепторов. Эти хаотично распределенные заряды образуют случайное поле (V_0). Показано, что V_0 растет с увеличением степени компенсации $K = \bar{N}_d / \bar{N}_a$, где \bar{N}_d и \bar{N}_a - средняя концентрация доноров и акцепторов, соответственно [75].

Неравномерное распределение заряженных донорных и акцепторных центров при большой их концентрации приводит к модуляции и размытию дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в ЦТСЛ (рис.5).

С другой стороны, скопления заряженных центров образуют кластеры, которые можно рассматривать в качестве отдельных "эффективных ионов". Такие "эффективные ионы" создают дискретные локальные уровни в запрещенной зоне. Сильно легированный



Р и с. 5. Энергетическая схема СЛК-полупроводника.

а - искривление зон и дискретные уровни, б - схематическое изображение плотности состояний.

и компенсированный полупроводник поэтому характеризуется "хвостами" плотности состояний даже в середине запрещенной зоны [73] (рис.5).

Влияние случайного поля на физические свойства сегнетоэлектриков отмечалось уже ранее [76], но в ПСК это поле, по нашему мнению, играет особенно большую роль. Причинами этого являются, во-первых, необходимость большой концентрации вакансий в решетке ПСК, способствующих диффузионным процессам при получении беспористой и прозрачной керамики, и, во-вторых, необходимость модифицирования материала сегнетомягкими добавками (см.разделы 2,3). Первая причина обуславливает большую концентрацию дефектов N_d и способствует выполнению условия (5). Вторая причина - введение донорных примесей в свинецсодержащих составах-вызывает донорно-акцепторную компенсацию и существенное увеличение случайного поля [75].

Наличие акцепторных и донорных центров в ЦТСЛ обеспечивает биполярную проводимость. На это указывает результаты голографических исследований (см.подраздел 4.5). Подвижность термализованных носителей тока в сегнетоэлектриках, как правило, мала ($< 0,1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) [77]. Оценить подвижность носителей при помощи времяпролетной методики нам не удалось из-за

эффективного захвата фотовозбужденных носителей. Анализ результатов по взаимодействию между пучками при записи голограмм [78], а также по пространственному распределению фоторефракции [79] указывает на то, что более подвижными носителями заряда в ЦТСЛ 9/65/35 являются дырки. Отметим, что дырочная проводимость имеет место в сегнетокерамике типа ЦТС [3].

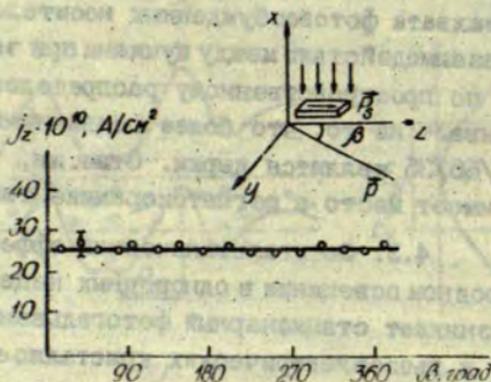
4.3. Фотогальванический эффект

При однородном освещении в однородных нецентросимметричных кристаллах возникает стационарный фотогальванический ток. В ряде сегнето- и пьезоэлектрических кристаллов ($LiNbO_3$, α -кварц, ZnS , $BaTiO_3$) этот эффект хорошо описывается на основе теории Берлиничера, Стурмана [80]. Основной причиной фотогальванического тока $j_{\varphi\beta}$, согласно [80], является асимметрия генерации, рекомбинации и рассеяния фотовозбужденных носителей заряда из-за существования выделенного направления спонтанной поляризации. В поляризованной ПСК на основе ЦТСЛ наблюдаются отступления от теории Берлиничера [81]. Во-первых, слабо выражены тензорные свойства $j_{\varphi\beta}$. Согласно [80], для соответствующей поляризованной ПСК группы симметрии ∞m и для геометрии эксперимента (рис.6) выполняются соотношения:

$$j_z = G_{31} I + (G_{33} - G_{31}) I \cos^2 \beta ;$$

$$j_y = G_{15} I \sin^2 \beta ; \quad j_x = 0 , \quad (6)$$

где I - интенсивность света, G_{ij} - компоненты фотогальванического тензора. В эксперименте, однако, компонента j_z не зависит от угла между плоскостью поляризации света \vec{P} и направлением остаточной поляризации $\vec{P}_{ост}$ (см.рис.6). Следовательно, $G_{33} \approx G_{31}$. Кроме того, $j_y \neq 0$, что может быть обусловлено наличием пространственно-осциллирующих фотогальванических токов [80]. Во-вторых согласно [80], фотогальванический ток определяется подвижностью носителей, в то время как фототок - произведением подвижности на время жизни фотоносителей. Поэтому ожидается различное поведение этих двух величин при изменении условий эксперимента (освещение, температура). Однако в ЦТСЛ, в отличие от других сегнетоэлектрических кристаллов, зависимости $j_{\varphi\beta}(I, \lambda)$ и $i_{\varphi}(I, \lambda)$ являются аналогичными [81].



Р и с. 6. Зависимость компоненты фотогальванического тока в направлении остаточной поляризации j_z в ЦТСЛ 7/65/35 от угла β между плоскостью поляризации света и остаточной поляризацией; $\lambda = 400$ нм, $I = 0,1$ Вт/см². В верхнем правом углу показана геометрия опыта.

Нам представляется, что теория [80] неприменима для такого сегнетоэлектрика, каким является ЦТСЛ. Недавно в работах Сандомирского с сотрудниками [82] предложена теория фотогальванического эффекта в СЖК сегнетоэлектриках. Рассмотрим эту теорию более подробно.

Вводится упрощенная модель распределения примесей: упорядоченная система одномерных чередующихся n - и p - областей шириной $2R$ с постоянными концентрациями доноров и акцепторов.

$$N_1 = N_d - N_a = \sqrt{AN^2} + (\bar{N}_d - \bar{N}_a) \quad -n\text{-область} \quad (7)$$

$$N_2 = N_a - N_d = \sqrt{AN^2} - (\bar{N}_d - \bar{N}_a) \quad -p\text{-область} \quad (8)$$

Показано, что зависимости $V_0(R, K)$ для такой модели совпадают с аналогичными зависимостями для трехмерного случая [82], где V_0 - величина случайного потенциала. Электрическое поле удовлетворяет уравнению состояния для сегнетоэлектрика:

$$E = \varphi P + \xi P^3, \quad (9)$$

где P - поляризация, E - поле, φ и ξ - параметры. При T T_p $p-n$ - и $n-p$ -переходы неэквивалентны в связи с наличием диэлектрической нелинейности. Вследствие этого возникающие при освещении на каждом переходе фото-э.д.с. будут противоположно направлены, но различны по абсолютной величине. Таким образом, на ячейке возникает результирующая фото-э.д.с. или ток, суммирование которых дает величину фотогальванического тока [82]:

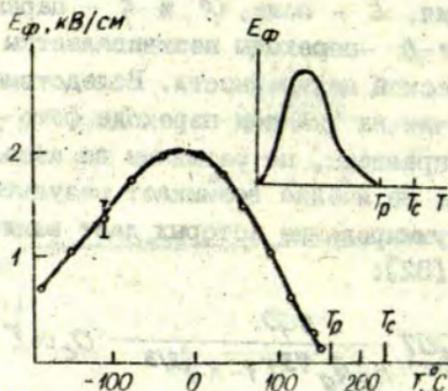
$$j\varphi b = G\alpha I = 0,07 \frac{e\varphi}{h\nu N_d^{1/3} (1-K)^{2/3}} a_c \alpha I, \quad (10)$$

где $a_c = 2,4 \frac{eN_d^{2/3} (1-K)^{1/3}}{P_c}$, P_c - спонтанная поляризация, $h\nu$ - энергия фотона, e - заряд электрона, φ - квантовый выход фотоносителей. Подставляя в (10) известные для ЦТСЛ 7/65/35 величины, т.е. $N_d = 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $P_c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Кл/см}^2$, $\varphi_{\text{нт}} \approx 10^{-12} \text{ см}^2/\text{В}$, $\alpha = 40 \text{ см}^{-1}$, $h\nu = 3,1 \text{ эВ}$, получаем наблюдаемые в эксперименте [81] величины $E_\varphi \approx 10^3 \text{ В/см}$ и $G \approx 10^{-9} \text{ А.см/Вт}$, если допустить, что $K = 0,99$, $\varphi \approx 1$.

Температурная зависимость фотогальванического поля в ЦТСЛ 7/65/35 также соответствует результатам теоретических расчетов [82]. При $T \leq 100 \text{ К}$ E_φ уменьшается по мере снижения температуры (рис.7), что объясняется экранированием флуктуаций потенциала V_ϕ фотовозбужденными носителями. В высокотемпературной области E_φ существует до температуры T_p , при которой исчезает остаточная поляризация.

Согласно оценке [82], в ЦТСЛ при комнатной температуре процессы экранирования флуктуаций должны проявляться при $I > 10^4 \text{ Вт/см}^2$. Экспериментально нами наблюдалось насыщение E_φ при $I \approx 10^2 \text{ Вт/см}^2$. Область экранирования флуктуаций таким образом при комнатной температуре мы еще не достигли, однако при низких температурах ($T < -100 \text{ }^\circ\text{C}$) экранирование имеет место.

Таким образом теория фотогальванического эффекта для СЛК-сегнетоэлектриков удовлетворительно описывает совокупность экспериментальных данных для ЦТСЛ.



Р и с. 7. Температурная зависимость фотогальванического поля для ЦТСИ 7/65/35 ; $\lambda = 400 \text{ нм}$; $I = 0,1 \text{ Вт/см}^2$;

В верхнем правом углу показана теоретическая зависимость для СЛК-сегнетоэлектриков из [82].

4.4. Электронные процессы и фазовые переходы

Случайное поле в СЛК-сегнетоэлектриках должно влиять также на фазовый переход. Действительно, из теории [82] следуют два важных для дальнейшего вывода:

1) при низких температурах ($T < T_p$) поляризация оказывается модулированной в пространстве. В областях, где направления случайного поля и поляризации совпадают, последняя усиливается, и, наоборот, поляризация ослабляется там, где электрическое поле направлено против нее;

2) по мере повышения температуры поляризация уменьшается и при $T_p < T_c$ выполняются условия, когда случайное поле может изменить направление спонтанной поляризации в отдельных областях; возникает антипараллельная доменная структура. Максимальная поляризация образца для такой антипараллельной доменной структуры при температуре T_p должна обращаться в

нуль, однако спонтанная поляризация исчезает только при $T \approx T_c > T_p$ *. Разница температур, согласно [82], выражается:

$$T_c - T_p = \frac{e^2 C_0 \xi}{4\pi} \bar{N}_d^{1/3} K^{1/3}, \quad (II)$$

где C_0 - константа Кюри - Вейсса

Имеются ли экспериментальные сведения о наличии такой последовательности фазовых переходов? Да, имеются. Как в ЦТСЛ, так и в других составах ПСК (см. табл. I) и в сегнетоэлектрических монокристаллах с размытыми фазовыми переходами спонтанные эффекты (поляризация, двупреломление) заранее поляризованных образцов исчезают при температуре T_p намного ниже температуры T_c , соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости [83]. Для составов типа ЦТСЛ данная область температур ($T_c - T_p$) обозначается как область существования так называемой квазисегнетоэлектрической "фазы" [84]. В данной "фазе" макроскопические сегнетоэлектрические свойства индуцируются только во внешнем электрическом поле E , и для нее характерна петля гистерезиса с перетяжкой по середине 85, наличие максимума на кривой $\epsilon(E)$, где ϵ - резервная диэлектрическая проницаемость [86] и рентгенографическая нечеткая симметрия [87].

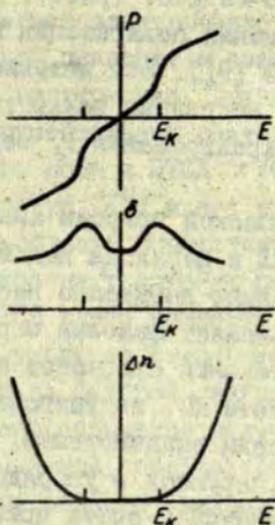
Покажем на примере идей, развитых в [88], что ряд явлений в ЦТСЛ в квазисегнетоэлектрической фазе можно объяснить на основе предположения о наличии антипараллельной доменной структуры, возникшей под воздействием случайных полей. Размеры антипараллельных доменов, согласно [82], должны соответствовать среднему периоду R_ϕ крупномасштабного флуктуационного потенциала, возникшего из-за неоднородного распределения заряженных дефектов. Величина R_ϕ , согласно [73], определяется

* Далее под температурой T_c условно понимается температура, соответствующая максимуму ϵ на частоте 10 кГц. Считаем, что при данной температуре основная часть микрообластей уже перешла в неполярное состояние.

$R_{\phi} \approx \bar{N}_d^{-4/3} \approx \bar{N}_a^{-4/3}$. Подставляя в данное выражение известную для ЦТСЛ величину $\bar{N}_d = 10^{21} \text{ см}^{-3}$, получаем, что $R_{\phi} \approx 0,01 \text{ мкм}$. Из-за малых размеров такие антипараллельные домены в квазисегнетоэлектрической фазе ЦТСЛ рентгенографически не выявляются [87].

Проследим, как протекает в СЛК-сегнетоэлектриках процесс переключения во внешнем поле E при температурах $T_c - T_p$. В исходном состоянии ($E=0$), согласно [82], имеются группы доменов, случайные поля которых в среднем направлены по поляризуемому полю E_{\parallel} , и группы доменов, случайные поля которых направлены против E_{\parallel} . * Переключение такой структуры доменов может характеризоваться петлей гистерезиса с перетяжкой посередине [89], что и наблюдается на опыте [14,85]. При $E < E_K$, согласно [82], в среднем существует антипараллельная доменная структура и P слабо меняется от E (рис.8). При $E \geq E_K$ внешнее поле превосходит сумму случайного и коэрцитивного поля в отдельных микрообластях (флуктуациях потенциала) и начинаются 180-градусные доменные переориентации - поляризация существенно увеличивается. Дальнейшее нелинейное увеличение поляризации обусловлено индуцированной поляризацией, а также отличными от 180-градусных переориентациями доменов. При последующем снижении поля наблюдается обратное переключение группы доменов в антипараллельное состояние ($E \approx E_K$) под воздействием случайного поля. Реверсивная диэлектрическая проницаемость, пропорциональная dP/dE , интерпретируется аналогичным образом. Величина двупреломления в области максимума $\epsilon(E)$ практически не меняется от внешнего поля. Это также объясняется в рамках теории СЛК-сегнетоэлектриков [82], поскольку малые размеры антипараллельных доменов, а также 180-градусные доменные переориентации не приводят к изменению двупреломления. Усиление расщепления петель гистерезиса в процес-

* Домены, случайные поля которых направлены под большими углами относительно E_{\parallel} , будут давать малый вклад в переключение, поэтому они не рассматриваются.



Р и с. 8. Схематическое изображение полевой зависимости поляризации P , реверсивной диэлектрической проницаемости ϵ и двупреломления в квазисегнетоэлектрической фазе ЦТСЛ [88].

се старения в ЦТСЛ [85] указывает на то, что в квазисегнетоэлектрической области осуществляются доменные процессы. Теория [82] правильно объясняет увеличение $T_c - T_p$ с ростом концентрации лантана в ЦТСЛ $\lambda/65/35$ [87] и в ЦТСЛ $\lambda/30/70$ [90]. Действительно, по мере увеличения концентрации лантана, вводится дополнительно донорная примесь и степень компенсации в выражении (II) увеличивается. Подставляя в (II) известные из эксперимента величины $C_p = 1,3 \cdot 10^5$ град, $\xi = 2,5 \cdot 10^{-12}$ в ед. ЦТСЕ, $N_d = 10^{21}$ см $^{-3}$, $K = 1$, получаем $T_c - T_p = 60$ °C, что хорошо соответствует экспериментальной величине для ЦТСЛ $8/65/35 - (T_c - T_p) = 75 \pm 5$ °C [87].

Основным критерием теории СЛК-сегнетоэлектриков, согласно [82], является эффект экранирования потенциала неравновесными носителями при низких температурах и больших интенсивностях. Такой эффект нами зарегистрирован при $T < -120$ °C

наряду со снижением фото-э.д.с. (рис.7) увеличивается относительная величина изменения поляризации под воздействием освещения в ЦТСЛ 7/65/35 [91]. Это явление мы объясняем уменьшением пространственной модуляции поляризации случайным полем из-за частичного экранирования V_0 неравновесными носителями.

Относительно физической природы квазисегнетоэлектрического состояния в ЦТСЛ и перехода под воздействием E в сегнетоэлектрическое состояние высказано несколько предположений.

Мейтзлер [65] объясняет фазовый переход в ЦТСЛ на основе представлений о протекании процессов кристаллографических сдвигов (КС). В результате КС, индуцированных внешним электрическим или механическим воздействием, упорядоченные плоскости вакансий трансформируются в упорядоченные плоскости решеточных ионов, что в конечном счете приводит к появлению полярной фазы. Нам, однако, представляется, что такие трансформации при комнатной температуре являются маловероятными, поскольку ЦТСЛ характеризуется довольно высокой механической прочностью и плотной упаковкой ионов в решетке. Кроме того, непонятно, почему после снятия внешнего поля или механической нагрузки эти трансформации возвращаются в прежнее состояние.

Симпсон и Кив [92] считают, что в отсутствие внешнего поля ЦТСЛ находится в механически зажатом состоянии. Во внешнем поле формируется доменная структура, снимающая внутренние напряжения. Такой механизм, по мнению авторов, должен осуществляться в горячепрессованной керамике, где реализуется плотный контакт между зернами. Аналогично фазовый переход, однако, осуществляется и в непрозрачной сегнетокерамике типа ЦТСЛ, где контакты между зернами проявляются намного слабее [90]. Характер фазового перехода ЦТСЛ не изменяется также при длительных отжигах, снимающих эффект зажатия кристаллитов [87]. Указанные факты невозможно объяснить в рамках представлений Симпсона и Кива.

В работах Волтерса, Ишука и др. [93-95] предполагается, что в области размытого фазового перехода в ЦТСЛ в матрице антисегнетоэлектрической фазы имеются сегнетоэлектрические

зародыши. Под воздействием электрического поля осуществляется переход от антисегнетоэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую и наоборот, что приводит к возникновению двойной петли диэлектрического гистерезиса. Данный механизм противоречит следующим экспериментальным результатам. Максимум ϵ под воздействием внешнего поля в ЦТСЛ $\chi/65/35$ смещается в область больших температур [90] и под воздействием гидростатического давления - в область низких температур [95,96], что характерно для сегнетоэлектрических переходов. Характер фазового перехода в ЦТСЛ слабо меняется при увеличении отношения Ti/Zr , т.е. при уходе от классической области антисегнетоэлектрической фазы на фазовой диаграмме [90].

Наибольшее распространение получило представление о том, что в неупорядоченной параэлектрической матрице ЦТСЛ существуют дискретные области (микродомены, кластеры) диаметром 50-1000 Å, имеющие упорядоченную структуру [17,90,96], или области ($\phi \approx 10$ Å) с ближним порядком [90,97]. Под воздействием внешнего поля эти микродомены, или области с ближним порядком растут, объединяются и образуют нормальное сегнетоэлектрическое состояние. Разница в свободных энергиях систем между двумя состояниями с $E_0 = 0$ и $E_0 \neq 0$ является небольшой, поэтому большую роль играют структурные флуктуации состава как в пространстве, так и во времени [87,90]. В рамках данной модели довольно трудно объяснить самопроизвольный распад микроскопического сегнетоэлектрического состояния после выключения внешнего поля в интервале температур $T_c - T_D$.

Введение представлений о случайном поле в модели микродоменов (кластеров) позволяет понять это явление. Самопроизвольный распад сегнетоэлектрического состояния после выключения E_0 осуществляется главным образом под воздействием случайного поля.

Мы предлагаем следующую простую модель для объяснения фазового перехода в ЦТСЛ. Допустим для простоты рассуждений, что свойства ЦТСЛ в основном определяются структурой собственных дефектов только в подрешетке А. Это допущение обосновано большой концентрацией дефектов в подрешетке А (см. подраздел 4.1), из-за испарения оксида свинца и гетеровалентной заменой

ионов Pb^{2+} -- La^{3+} в подрешетке Pb . Кроме того, величина T_c меняется от соотношения компонентов в подрешетке A намного больше чем в подрешетке B . Вакансии свинца (акцепторы) захватывают электроны от двух ближайших ионов лантана (доноры) и образуют комплексы компенсированных дефектов $La-V_{Pb}-La$. Такие комплексы, имеющие концентрацию порядка 10^{21} см⁻³ (см. подраздел 4.1), хаотично распределены в пространстве и образуют случайное поле, которое соответствующим образом модулирует поляризацию [82]. Ионы свинца также хаотично распределены в пространстве. Микрорегионы (кластеры), имеющие большую концентрацию ионов свинца, по-видимому, имеют более высокую локальную поляризацию при более высоких температурах чем области, содержащие малое количество ионов свинца и больше ионов лантана. Рассматриваемые кластеры таким образом имеют определенное распределение по локальным температурам перехода. В отличие от [97] мы считаем, что кластеры могут переключаться во внешнем поле, давая свой вклад в величину поляризации и дупреломления. После выключения внешнего поля деполяризация осуществляется главным образом под воздействием случайного поля согласно схеме, изложенной выше. Возможны также динамические флуктуации, способствующие процессу деполяризации. Особенности поведения физических величин при $T > T_c$ в ЦТСЛ [97] объясняются другими причинами, например, образованием дефектных мод, взаимодействующих с мягкой модой [98].

Вопрос о размытии фазового перехода под воздействием случайного поля мы должны обсудить более обстоятельно. Согласно [99], случайное распределение точечных дефектов в равновесном случае не размывает фазовый переход. Для размытия необходимы или корреляции в распределении дефектов, или проведение эксперимента в существенно неравновесных условиях. Следует отметить, что в ЦТСЛ характерны долговременные (в течение нескольких дней) процессы релаксации физических величин (ϵ , ϵ' и др.) после изменения внешних условий [17, 40], что свидетельствует о неравновесных условиях эксперимента. Следовательно, размытие фазового перехода в ЦТСЛ может быть обусловлено случайным

распределением точечных дефектов. Теория СЛК-сегнетоэлектриков [82] не описывает это размытие, поскольку она рассматривает однородные флуктуации потенциала.

4.5. Электронные процессы и голографическая запись

Наряду с изучением электрооптического эффекта и особенностей фазового перехода в ПСК большое внимание исследователей привлекла также фоторефракция [42, 79, 100, 101] и связанное с ней явление голографической записи [45, 46, 78, 102, 103].

Фоторефракция в основном исследована в ПСК типа ЦТСЛ 9/65/35 в квазисегнетоэлектрической области. Как и в монокристаллах $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, $KNbO_3$, KTN , BSN , эффект имеет электрооптическую природу: в области освещаемого участка эффективно создаются подвижные носители заряда, которые перемещаются под действием внешнего поля и (или) концентрационного градиента (путем диффузии) и захватываются на глубоких ловушках на границе освещенного участка. Электрическое поле разделенных таким образом зарядов (E_{03}) за счет электрооптического эффекта, присущего данному материалу, создает соответствующие пространственные изменения показателя преломления - фоторефракцию. Следует отметить, что предложены и некоторые альтернативные модели эффекта фоторефракции (см., напр., [104, 105]). Но эти модели в настоящее время имеют лишь ограниченное значение. Электрооптическая природа эффекта фоторефракции в ЦТСЛ подтверждена различными экспериментами [42, 79, 100, 101], поэтому альтернативные модели нами не рассматриваются.

Процесс записи объемной фазовой голограммы в электрооптическом материале аналогичен эффекту фоторефракции. В интерференционной картине, образованной двумя когерентными световыми пучками, осуществляется пространственное перераспределение фотовозбужденных носителей. Возникающее поле захваченных носителей, благодаря электрооптическому эффекту, приводит к образованию в объеме материала фазового рельефа или голографической решетки. Эту решетку удобно считать, используя эффект дифракции света.

Задачей настоящего раздела является рассмотрение возможностей применения высокоинформативных голографических методов для получения новой информации о физических процессах, происходящих в ПСК. Достоинствами голографической методики являются возможность измерения малых изменений показателя преломления $\Delta n \sim 10^{-6} - 10^{-7}$, а также возможность легко изменять в широких пределах период голографической решетки Λ .

Используя указанные особенности голографической методики, можно определить средние транспортные длины фотоносителей. Для стационарного случая это сделано в работе [78]. Показано, что в ЦТСЛ 9,2/65/35 во внешних полях порядка 10 кВ/см уже нарушается условие "квазинейтральности" - пространственное разделение положительных и отрицательных зарядов в ЦТСЛ сравнимо с периодом голографической решетки Λ . Характеризующая данный процесс длина затягивания фотоносителей во внешнем поле [106] или дрейфовая длина экранирования [107] l_E должна соответствовать неравенству:

$$l_E = \frac{2\pi}{e} \left(\epsilon \epsilon_0 \frac{E_W}{N_A} \right) \gg \Lambda, \quad (12)$$

где e - заряд электрона, ϵ, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость образца и вакуума, соответственно, E_W - внешнее поле записи, N_A - концентрация центров захвата.

Подставляя в выражение 12) известные из эксперимента [78] параметры: $\epsilon = 2000$, $E_W = 10$ кВ/см, $\Lambda = 1$ мкм, получаем $N_A \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Концентрация собственных дефектов в ЦТСЛ составляет 10^{21} см^{-3} (см. подраздел 4.1), поэтому оценка концентрации центров захвата $N_A \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ является вполне нормальной.

Таким образом в ЦТСЛ фотовозбужденные носители во внешнем поле смещаются на большие расстояния порядка 1 мкм. Не противоречит ли это представлениям об электронных процессах в СЛК - сегнетоэлектриках? Нам представляется, что нет. В СЛК-материалах средняя длина пробега тепловых носителей l_T не может быть больше среднего периода случайного потенциала R_ϕ [73], т.е. для ЦТСЛ

$$l_T \leq R_{\phi} \approx 0,01 \text{ мкм.} \quad (13)$$

В то же время надтепловые носители заряда, имеющие энергию, сравнимую или большую чем уровень протекания, характеризуются высокой подвижностью [108,109] и соответственно могут иметь большие транспортные длины. Обнаруженное в результате голографических измерений соотношение $l_E \gg \lambda$ подтверждается прямыми измерениями [79]: индуцированное светом изменение двупреломления в ЦТСЛ 9/65/35 смещено относительно лазерного пучка на 0,6 мкм при $E = 10$ кВ/см.

Рассмотрим основные следствия, вытекающие из неравенства (12). Согласно теории, развитой для дрейфового механизма записи [110], рост l_E существенно увеличивает фазовой сдвиг ψ между интерференционной картиной и голографической решеткой и уменьшает стационарную амплитуду голографической решетки. На смещенной решетке ($\psi \neq 0$) происходит самодифракция пучков, в результате чего тот световой пучок, в направлении которого перемещается решетка, усиливается независимо от соотношения интенсивностей падающих пучков [111,112]. Этот процесс характеризуется коэффициентом усиления:

$$\Gamma = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_{-1}}{I_{-10}} \cdot \frac{I_{+10}}{I_{+1}} \right), \quad (14)$$

где d - толщина кристалла, I_1, I_{-1} и I_{+10}, I_{-10} - интенсивности проходящих и падающих пучков, соответственно. В ПЖ типа ЦТСЛ 9,2/65/35 величина Γ имеет рекордные значения и она управляется внешним электрическим полем (табл.3). Высокие значения коэффициента усиления в ЦТСЛ обусловлены, во-первых, большой величиной эффективных линеаризованных \neq электрооптических коэффициентов в области размытого фазового перехода и, во-вторых, нарушением условия квазинейтральности (12).

* В ЦТСЛ 9,2/65/35 при комнатной температуре имеется квадратичный электрооптический эффект [14,17].

Коэффициенты усиления Γ в некоторых электрооптических материалах; E_W - поле записи

№ п.п.	Материал	$\Gamma, \text{см}^{-1}$	$\Gamma(E)$	Литература
1	LiNbO_3	10	$\Gamma \neq \Gamma(E_W)$	[111]
2	KNbO_3	14	$\Gamma = \Gamma(E_W)$	[112]
3	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	1	$\Gamma = \Gamma(E_W)$	[112]
4	$\text{SBN} + \text{Ce}$	30	$\Gamma = \Gamma(E_W)$	[113]
5	ЦТСЛ 9,2/65/35	120	$\Gamma = \Gamma(E_W)$	[78]

Большая дрейфовая длина экранирования l_E в ЦТСЛ, согласно (12), обусловлена высоким значением ϵ ($\epsilon = 2000^*$) и ограниченной концентрацией глубоких центров захвата $N_A \leq 10^{18} \text{см}^{-3}$. Значение величины N_A , в свою очередь, лимитирует поле объемного заряда E_{03} , возникшего при голографической записи и определяющего амплитуду голографической решетки Δn_s и дифракционную эффективность η . Выполнение неравенства (12) означает, что E_{03} лимитируется "насыщением" ловушек, и стационарная амплитуда решетки Δn_s соответственно должна быть меньше чем в случае линейной фотогенерации и рекомбинации фотоносителей, т.е. если условие квазинейтральности не нарушается [110]. Этим частично объясняется разница между величинами Δn , измеренной во внешнем электрическом поле E_0 :

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 (R_{11} - R_{12}) E_0^2 \quad (15)$$

и Δn_s , определенной при этом же поле записи E_0 . Оказывается, что в ЦТСЛ 9,2/65/35 при $E_0 \approx 10 \text{кВ/см}$ $\Delta n \approx 10^{-3}$, однако $\Delta n_s \approx 10^{-4}$. Следовательно одной из причин малых значений ампли-

* В $\text{LiNbO}_3, \text{KNbO}_3, \text{LiTaO}_3$, где $l_E \ll \lambda$, $\epsilon \leq 50$ [112].

туда голографической решетки Δn_s является насыщение центров захвата. Можно указать еще на несколько причин, снижающих величину Δn_s в ПСК.

В первую очередь, это рассеяние света. На рассеивающем центре возникает сферическая волна, которая интерферирует с падающим пучком - образуемая интерференционная картина записывается вследствие изменения показателя преломления и приводит к дополнительному рассеянию и т.д. В результате уменьшается коэффициент модуляции интерференционной картины и снижается Δn_s . Далее, это "малая" фотопроводимость. Эффективный коэффициент модуляции b выражается [112]:

$$b = \frac{m}{1 + \sigma_T \sigma_F}, \quad (16)$$

где $m = I_{10} / I_{-10}$, и σ_T, σ_F - темновая и фотопроводимость, соответственно.

Учитывая, что $\Delta n_s \sim b$, из (16) следует уменьшение амплитуды голографической решетки по мере увеличения отношения σ_T / σ_F . В эксперименте, однако, при $I \geq 0,1 \text{ Вт/см}^2$ $\sigma_T / \sigma_F \leq 0,01$ и данный механизм оказывает слабое влияние на Δn_s при $I \geq 0,1 \text{ Вт/см}^2$. На величину Δn_s влияет также флуктуации в распределении захваченных носителей заряда. Если концентрация центров захвата составляет 10^{18} см^{-3} , то средняя дистанция между центрами равна $0,01 \text{ мкм}$, т.е. она намного меньше периода голографической решетки и ее влияние на Δn_s , по-видимому, мала.

Таким образом, основными факторами, лимитирующими амплитуду голографической решетки в ЦТСЛ, являются "насыщение" ловушечных центров и рассеяние света.

Выше мы рассмотрели механизм, определяющий величину транспортных длин, характеризующих стационарный режим записи голограмм. В этом случае величина Δn_s определяется значением E_{03} . Другой важной характеристикой любого фоторефрактивного материала является величина скорости роста амплитуды решетки на начальном этапе образования голограмм ($t \rightarrow 0$), когда $E_{03} \ll E_0$. Последняя непосредственно связана с голографической чувствительностью:

$$S = d(\Delta n) / d(I_0 t)_{t=0}, \quad (17)$$

где I_0 - интенсивность света, t - время экспозиции.

Величина S для дрейфового механизма записи голограмм, согласно развитой в [110] теории, среди других параметров определяется дрейфовой длиной фотоносителей - $L = \kappa \tau E_0$. Для квадратичного электрооптического эффекта с учетом [110] получаем:

$$S = n^3 (R_{11} - R_{12}) A E_0 L [1 + (2\pi/\lambda)^2]^{-1/2}, \quad (18)$$

где $A = \alpha \phi e m / \hbar \nu \epsilon \epsilon_0$ и m - коэффициент модуляции.

Сопоставление экспериментальных данных $S(E_0, \lambda)$ с расчетом по выражению (18) позволяет оценить среднюю дрейфовую длину L фотоносителей. Оказывается, что для ЦТСЛ 9,2/65/35 величина L составляет 0,2 мкм в полях 10 кВ/см [102]. Следовательно, дрейфовая длина фотоносителей L в ЦТСЛ больше чем характерный период случайного потенциала ($a \approx 0,01$ мкм). Указанное явление также объясняется высокой подвижностью надтепловых носителей заряда в ЦТСЛ [108, 109].

До $\lambda \gg 2$ мкм и в полях $E_0 \leq 10$ кВ/см в ЦТСЛ величина S мало меняется от λ и $S \sim E_0^2$ [102]. В данных условиях эксперимента $L = \kappa \tau E_0 \ll \lambda$ и справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} S &= \alpha \frac{n^3 (R_{11} - R_{12})}{\epsilon \epsilon_0} \left(\frac{\phi}{\hbar \nu} \right) (eL) \cdot m E_0 = \\ &= \alpha n^3 \epsilon \epsilon_0 (M_{11} - M_{12}) \left(\frac{\phi}{\hbar \nu} \right) (eL) \cdot m E_0, \end{aligned} \quad (19)$$

где M_{11}, M_{12} - компоненты тензора электрооптической постоянной.

Из (19) следует, что величина голографической чувствительности определяется долей поглощенного света, вкладом электрооптического эффекта $n^3 \epsilon \epsilon_0 (M_{11} - M_{12})$, вкладом процесса генерации фотоносителей $\phi / \hbar \nu$, изменением дипольного момента eL , обусловленного фотоиндуцированным разделением

зарядов во внешнем поле E_0 и коэффициентом модуляции световых пучков m . Определенная по выражению (19) величина S только на 20% превосходит экспериментальные значения чувствительности ЦТСЛ [102].

Величина голографической чувствительности в ЦТСЛ мала (см. табл. 4). Малая чувствительность определяется главным образом относительно малыми значениями электрооптических постоянных для ЦТСЛ ввиду существенного размытия фазового перехода (табл. 4) и снижением коэффициента модуляции m из-за эффектов рассеяния света.

Попытки увеличения голографической чувствительности путем модифицирования ЦТСЛ различными добавками (Fe, Na, Sm, Ce) [46] или путем восстановительно-окислительных реакций [45] не увенчались успехами. Главной причиной отрицательного результата, по нашему мнению, является большая концентрация собственных дефектов в ЦТСЛ ($\approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и наличие выраженной донорно-акцепторной компенсации (см. подразделы 4.1 и 4.2). Некоторое увеличение фоторефрактивной чувствительности в восстановленных образцах ЦТСЛ объясняется увеличением α [35].

Далее рассмотрим удельный вклад диффузионного механизма в формировании голограмм в ЦТСЛ. В кристаллах, обладающих линейным электрооптическим эффектом, в таких как $LiNbO_3, KNbO_3$ и др., при малых периодах голографической решетки ($\Lambda \leq 3 \text{ мкм}$) наблюдается существенное увеличение дифракционной эффективности и коэффициента усиления, если запись решеток происходит в отсутствии внешнего поля ($E_0 = 0$) и при компенсированном фотогальваническом поле [112]. Это явление объясняется диффузионным механизмом записи. Амплитуда решетки Δn_s для указанного механизма в условиях монополярной диффузии определяется диффузионным полем E_D :

$$\Delta n_s \sim E_D = \frac{2\pi}{\Lambda} \cdot \frac{kT}{e},$$

где k - константа Больцмана.

Кроме того, решетка смещена на $\pi/2$ относительно исходной записываемой интерференционной картины. Последнее связано с тем, что в ярко освещенных областях кристалла образуется дефицит

Таблица 4

Коэффициент поглощения α , темновая проводимость G_T , параметр, характеризующий фотопроводимость $ФМЭ$, показатель преломления n , статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_{ij} , электростатические постоянные m_{ij} , M_{ij} , голографическая чувствительность S и амплитуда голографической решетки Δn_s в определенных условиях измерения (E, λ) для некоторых электрооптических материалов

Материал	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$G_T, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	$ФМЭ, \text{см}^2/\text{В}$	n	ϵ_{ij}	$m_{ij}, \text{м}^2/\text{Кл}$	$M_{ij}, \text{м}^4/\text{Кл}^2$	$S, \text{см}^2/\text{Дж}$	Δn_s	$E_0, \text{кВ/см}$	$\lambda, \text{мкм}$	Литература, примечания
LiNbO_3	30	10^{-16}	10^{-13}	2,26	29	0,12		$16 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	50	-	II4 = 351 нм
$\text{KNbO}_3, \text{борст.}$	3,9	10^{-9}	10^{-8}	2,23	53	0,13		$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-5}	7	10	II5 = 438 нм
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	2	10^{-15}	10^{-7}	2,54	56	0,01		$17 \cdot 10^{-2}$	-	6	5	II6
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	2	10^{-14}	10^{-7}	2,55	47	0,03		$4 \cdot 10^{-2}$	-	6	5	II5
$\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$	-	10^{-15}	10^{-8}	2,36	10000	0,043	0,16	$3 \cdot 10^{-2}$	-	10	-	II7
ЦТСН 9/65/35	1	10^{-14}	10^{-11}	2,50	2000		0,016	$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	12	7	= 441 нм

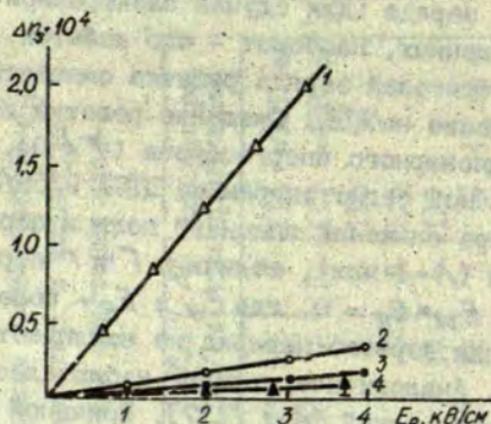
отрицательного заряда (для случая электронной проводимости), а в менее освещенных, наоборот - его избыток. При замене знака подвижных носителей заряда решетка смещается в противоположное направление на $\lambda/2$. Смещение решетки обуславливает появление стационарного энергообмена ($\Gamma \neq 0$).

В прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ 9/65/35 и ЦТСЛ 10/65/35 по мере снижения внешнего поля и периода голографической решетки ($\lambda \rightarrow 1$ мкм), величины Γ и Γ' стремятся к нулю [78, 102]. При $E_W = E_R = 0$, где E_W и E_R - поле записи и считывания, дифракция первого порядка не наблюдается ($\Gamma = 0$) даже при $\lambda = 1$ мкм. Аналогичное явление наблюдалось в кристаллах КТН в параэлектрической фазе [117]. Причиной этого является квадратичная зависимость $\Delta n(E_0)$, т.е. при малых величинах (20) как Δn , так и Γ очень слабо зависят от E_0 , и изменения Γ , обусловленные диффузионным механизмом записи, не проявляются. Если, однако, считывание голограмм проводить в поле $E_R \neq 0$, то голографическая решетка в общем случае должна проявляться и $\Gamma \neq 0$.

Действительно, в кристаллах КТН, обладающих квадратичным электрооптическим эффектом, дифракционная решетка для диффузионного механизма записи ($E_W = 0$) экспериментально выявляется при $\lambda = 4$ мкм и $E_D = 470$ В/см (см. рис. 9).

В прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ 9/65/35 и ЦТСЛ 10/65/35 голографическая решетка в аналогичных условиях эксперимента ($E_W = 0$; $E_R \neq 0$) имеет очень маленькую амплитуду, т.е. $\Delta n_s \approx 10^{-5}$ (рис. 9). Наши эксперименты проведены при $\lambda = 1$ мкм, следовательно соответствующее $E_D = 1,9$ кВ/см (20). После каждого наложения поля E_R образец подвергался отжигу до 150 °С для снятия остаточного двуупреломления в ЦТСЛ [118].

Оценим величину Δn_s для диффузионного механизма при различных значениях поля считывания E_R 91. Наличие донорных (La^{3+}) и акцепторных (V_{Pb}) центров в ЦТСЛ обеспечивает bipolarную проводимость. Если запись голограмм осуществляется без воздействия внешнего поля ($E_W = 0$), то фотовозбужденные электроны и дырки диффундируют в одном направлении, туда, где



Р и с. 9. Изменение амплитуды голографической решетки Δn_s в зависимости от поля считывания E_R при $E_W = 0$ для КТН (2,3) [117] и ЦТСЛ 10/65/35 (1,4) [91]. $\lambda = 441$ нм.

Кривые 1,2 соответствуют расчетным данным по выражению (21) при $\mathcal{E}_{ph} = 0$; кривые 3,4 - экспериментальные.

концентрация меньше, и происходит их рекомбинация [117]. Диффузионный механизм записи в данном случае должен характеризоваться малым изменением показателя преломления [91,117]:

$$\Delta n_s = -n^3 m (R_{11} - R_{12}) \left(\frac{\mathcal{E}_{pe} - \mathcal{E}_{ph}}{\mathcal{E}_{pe} + \mathcal{E}_{ph}} \right) E_R E_D, \quad (21)$$

где $\mathcal{E}_{pe}, \mathcal{E}_{ph}$ - электронная и дырочная проводимость, соответственно. Действительно, из (21) следует, что $\Delta n_s = 0$, если $\mathcal{E}_{ph} = \mathcal{E}_{pe}$.

Оценить величины электронной и дырочной проводимости в ЦТСЛ не представляется возможным. Поэтому проведем расчет величины Δn_s для случая монополярной проводимости ($\mathcal{E}_{ph} = 0$). Подставляя в (21) известные из эксперимента для ЦТСЛ 10/65/35 величины - $R_{11} - R_{12} = 2 \cdot 10^{-12}$ см²/В², $n = 2,5$, $E_D = 1,9$ кВ/см, $m = 1$, получаем $\Delta n_s = 6 \cdot 10^{-8} E_R$ (В/см). Расчетная зависимость Δn_s представлена на рис.9 (кривая 1). Большая разница между расчетной и экспериментальной зависимостью $\Delta n(E_R)$ сви-

детельствует, что в ЦТСЛ осуществляется биполярная проводимость, характерная для компенсированных материалов. В К7V имеет место монополярная, электронная проводимость [117], поэтому расчетные и экспериментальные данные отличаются мало (рис.9)

Основное заключение: биполярная фотопроводимость в ЦТСЛ 9/65/35 и в ЦТСЛ 10/65/35 обеспечивает слабое проявление диффузионного механизма записи голограмм.

По направлению энергообмена при голографической записи легко определить тип фотоносителей. В ЦТСЛ 9/65/35 более подвижными фотоносителями являются дырки [78, 119].

В заключение настоящего раздела следует отметить, что электронные свойства ПСК типа ЦТСЛ объясняются в рамках теории сильно легированных и компенсированных сегнетоэлектриков [73, 82]. В ЦТСЛ осуществляется частичная компенсация акцепторных и донорных центров, концентрация которых составляет 10^{21} см^{-3} . Нескомпенсированные центры обеспечивают биполярную фотопроводимость, поэтому слабо выражен механизм диффузионной записи голограмм. Большие транспортные длины фотоносителей в таком сильно дефектном материале, каким является ЦТСЛ, объясняется большой подвижностью надтепловых носителей заряда. ПСК типа ЦТСЛ представляет также определенный интерес для применения в динамической голографии благодаря высоким значениям коэффициента усиления ($G > 100 \text{ см}^{-1}$), который управляется внешним полем. В ПСК осуществлено обращение световой волны [120].

На примере ПСК типа ЦТСЛ показано, что методы голографии позволяют определить ряд параметров материала, измерение которых другими методами затруднительно: тип фотоносителей, дрейфовые длины и длины электрического затягивания фотоносителей во внешнем поле.

5. Заключение

Прозрачная сегнетокерамика является широко распространенным представителем семейства оптических поликристаллических материалов. В настоящее время известно более чем 200 систем твердых растворов и соединений, на основе которых создано более чем 700 составов ПСК. Наиболее известным и наиболее широко применяемым в технике составом является цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном.

Светопропускание ПСК определяется двумя основными факторами: рассеянием на порах и рассеянием на оптически анизотропных кристаллитах. Увеличению светопропускания способствуют факторы, приводящие к снижению пористости и уменьшению оптической анизотропии кристаллитов. Показано, что многокомпонентные сегнетоэлектрики или сегнетоэлектрики сложного состава, модифицированные сегнетомягкими добавками, и имеющие низкие температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов ($T_c < 150^\circ\text{C}$), являются прозрачными материалами. Отмечена большая роль дефектов (вакансий и (или) плоскостей кристаллографического сдвига) в процесс образования ПСК. Показано, что границы кристаллитов мало влияют на процессы электро- и фотопроводимости.

Изучены электронные свойства ПСК типа ЦТСЛ и показано, что они в основном объясняются большой концентрацией ($\approx 10^{21}$ см⁻³) собственных дефектов в кристаллитах: свинцовых вакансий, выступающих в качестве акцепторов, и ионов La^{3+} , выступающих в качестве доноров. Компенсация донорных и акцепторных центров при их хаотическом распределении приводит к образованию случайного поля в ЦТСЛ, средняя величина которого меняется от степени компенсации и концентрации дефектов.

Показано, что теория сильно легированных и компенсированных сегнетоэлектриков [73, 82] объясняет экспериментальные данные по фото- и электропроводности, фотогальваническому эффекту, фазовым переходам и голографической записи в ЦТСЛ. Средние транспортные длины фотоносителей во внешнем поле являются весьма большими ($\approx 0,2$ мкм), что указывает на большую подвижность надтепловых носителей заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закис Ю.Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. Рига, 1984. 160 с.
2. Kingery W.D. Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain-Boundary Phenomena: Grain-Boundary Characteristics, Structure, and Electrostatic Potential. - J.Amer.Ceram.Soc., 1974, vol.57, N 1, p.1-8.
3. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974. 288 с.
4. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М., 1976. 336 с.
5. Вольнец Ф.К. Способы изготовления, структура и физико-керамические свойства оптической керамики. - Оптико-мех. пром-сть, 1973, № 9, с.48-61.
6. Вольнец Ф.К. Оптические свойства и области применения оптической керамики. - Оптико-мех. пром-сть, 1973, № 10, с.47-57.
7. Справочник технолога-оптика. Л., 1983. 414 с.
8. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. М., 1971. 328 с.
9. Sargan D.H. Sandia Labs Develops Transparent Ceramic. - Electron Design, 1967, vol.23, N 8, p.26.
10. Cutchen J.T. PLZT Thermal/flash Protective Goggles: Device Concepts and Constraints. - Ferroelectrics, 1980, vol.27, N 1/4, p.173-178.
11. Ueno K., Saku T. PLZT Spatial Light Modulator for a 1-D Hologram Memory. - Appl.Opt., 1980, vol.19, N 1, p.164-172.
12. Видро Г.И., Кондыда П.Е., Сегалла А.Г., Степанов Б.М. Матричные индикаторы на основе электрооптических эффектов в прозрачной сегнетокерамике. - Электр.пром-сть, 1982, вып.5-6, с.113-116.
13. Gutu-Nelle A., Schichl H., Springer J. Transparent Ceramics for Electro-Optical Applications. - Extr.Electr. Commun., 1982, vol.57, N 2, p.171-174.
14. Land C.E., Thacher P.D., Haertling G.H. Electrooptic Ceramics. - In: Applied Solid State Science. N.Y., 1974, vol.4, p.137-233.

15. Штернберг А.Р. Электрооптические свойства сегнето-керамики и принципы построения светомодулирующих устройств на ее основе. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика, Рига, 1975. с.21-133.

16. Штернберг А.Р. Современные направления в технологии получения электрооптической сегнетокерамики. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика, Рига, 1975, с.134-169.

17. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика, Рига, 1977, с.5-104.

18. Haertling G.H., Land C.E. Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃, Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications. - J.Amer.Ceram.Soc., 1971, vol.54, N 1, p.1-11.

19. Cutchen J.T., Haertling G.H. Material and Electro-optic Properties of the (Pb,La)(Hf,Ti)O₃ System. - J.Amer.Ceram.Soc., 1973, vol.56, N 4, p.225-226.

20. Nagata K., Schmitt H., Stathakis K., Muser H.E. Electrical and Optical Properties of (Pb-La)(Zn,Nb-Zr-Ti)O₃, Electro-Optic Ceramics. - In: Proc. 1-th Meeting on Ferroelectric Materials and Applications, Kyoto, 1978, p.181-186.

21. Yokosuka M. A New Transparent Ferroelectric Ceramic, Lanthanum Modified Lead-Barium Metaniobate (PBLN). - J.Jap.Appl.Phys., 1977, vol.16, N 2, p.379-381.

22. Штернберг А.Р. и др. Получение и физические свойства прозрачной сегнетокерамики $Pb(SC_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. - В кн.: Физика и химия твердого тела, М., 1978, с.75-86.

23. Pat. 2077253, 1981 (UK). Optically Useful Transparent Materials and Devices Containing Them/Kumada A., Yokosuka M., Miura S., Ochiai T.

24. Yokosuka M., Miura S., Ochiai T., Marutake M. Electrical and Optical Properties of Hot-Pressed $A(A'_{1/2}Nb_{2/3})O_3 - PbZrO_3 - PbTiO_3$ (A=Ba,Sr,A' = Pb,Ca,Sr) Ceramics. - Jap.J.Appl.Phys., 1981, vol.20, Suppl.20-4, p.75-78.

25. Ochiai T., Yokosuka M., Miura S., Marutake M. Electrical and Optical Properties of Hot-Pressed $A(Zn_{1/2}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ (A=Ba,Sr,Ca) Ceramics. - Jap.J.Appl.Phys., 1981, vol.20, Suppl.20-4, p.79-82.

26. Miura S., Yokosuka M., Uchida T., Marutake M. Electrical and Optical Properties of Hot-Pressed $\text{A Nb}_{2/3} \text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ (A=Ba, Sr) Ceramics. - Jap.J. Appl. Phys., 1981, vol.20, Suppl. 20-4, p.83-86.

27. Gutu-Nelle A., Schichl H., Springer J. New Transparent Ceramics for Electro-Optical Applications. - Ferroelectrics, 1983, vol.49, p.151-156.

28. Nagata K., Yamamoto Y., Igarashi H., Okazaki K. Properties of the Hot-Pressed Strontium Barium Niobate Ceramics. - Ferroelectrics, 1981, vol.38, p.853-856.

29. Yamamoto Y., Igarashi H., Okazaki K. Dielectrical, Electromechanical, Optical and Mechanical Properties of Lanthanum-Modified Lead Titanate Ceramics. - J.Amer.Ceram.Soc., 1983, vol.66, N 5, p.363-366.

30. Hayashi S., Waku S., Shibata H. Hot-Pressed $(\text{PbR}_x)(\text{Zr, Ti})_{1-x}\text{O}_3$, Ferroelectric Ceramics for Electro-Optic Applications. - Ferroelectrics, 1976, vol.59, N 11/12, p.465-469.

31. Albers W.A., Kaplit M. Light Scattering and Birefringence in BaTiO_3 Ceramics. - In: Phys. Optoelectric Materials, New York - London, 1971, p.151-167.

32. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы. Ростов-на-Дону, 1983. 155 с.

33. Yan M.P. Microstructural Control in the Processing of Electronic Ceramics. - Mater.Sci. and Eng., 1981, vol.48, p.53-72.

34. Приседский В.В., Климов В.В., Голубницкий В.М., Бут В.Е. Нестехиометрия и дефекты решетки цирконата-титаната свинца-лантана и их роль в получении прозрачной сегнетокерамики. - В кн.: Тез. I-й Всесоюз. конф. по физико-химическим свойствам сегнетоэлектриков, Звенигород, 1980; с.128.

35. Sprogis A., Dimza V. Investigation of Dark Conductivity and Optical Absorption in Reduced PLZT. - Phys. status solidi, a, 1982, vol.72, p.K57-K59.

36. Little J.A., Yao P.C. Microscopic Characterization of $\text{Pb}_{0.99} \text{La}_{0.01} (\text{Zr}_{0.65} \text{Ti}_{0.35})_{0.99} \text{O}_3$. - Amer.Ceram.Soc., 1984, vol.67, N 2, p.C29-31.

37. Полупроводники на основе титаната бария. М., 1982, 227 с.
38. Kuvabara M., Effect of CuO Addition on the Electrical and Dielectrical Properties of Semiconducting Barium Titanate Ceramics. - J.Mater.Sci.Lett., 1983, vol.2, N 8, p.403-406.
39. Brody P.S., Crowne F. Mechanism for the High Voltage Photovoltaic Effect in Ceramic Ferroelectric. - J. Electr.Mater., 1975, vol.4, N 5, p.955-971.
40. Димза В.И., Круминь А.Э. Механизм электропроводности в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ. - Автометрия, 1981, вып.6, с.14-19.
41. O'Bryan H.M., Meitzler A.M. Enhanced Ordering of Ferroelectric Domains in PLZT Ceramics. - Amer.Ceram.Soc. Bull., 1972, vol.51, N 5, p.479-485.
42. Krumin A.E., Ilyin Y.Y., Dimza V.I. Thermal and Spectral Studies of Photorefractive and Photoconductivity in Transparent Ferroelectric PLZT Ceramics. - Ferroelectrics, 1978, vol.22, p.695-697.
43. Haertling G.H. Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the $(\text{Pb,La})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Systems. - J.Amer.Ceram. Soc., 1971, vol.54, N 6, p.303-310.
44. Спрогис А.А., Круминь А.Э., Штернберг А.Р., Скуя Л.Н. Оптические спектры и люминесценция прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41 № 3, с.631-636.
45. Houlter B., Micheron F. Photoinduced Charge Transfer Process in PLZT Ceramics. - J.Appl.Phys., 1979, vol.50, N 1, p.343-345.
46. Burgess J.W. Holographic Storage and Photoconductivity in PLZT Ceramic Materials. - Appl.Opt., 1976, vol.15, N 6, p. 1550-1557.
47. Заметин В.И., Якубовский М.А., Рабкин Л.М. Аномалия края поглощения при фазовых переходах. - Физ.твёрдого тела, 1979, т.21, вып.2, с.491-498.
48. Redfield D. Effect of Defects on the Optical Absorption Edge. - Phys.Rev., 1963, vol.130, N 3, p.916-918.

49. Mahan G.D. Phonon-Broadened Optical Spectra: Urbach's Rule. - *Phys.Rev.*, 1966, vol.145, N 2, p.602-608.
50. Хюлст Г., ван де. Рассеяние света малыми частицами. М., 1961. 520 с.
51. Eineta M., Stöckler M.A. Light Scattering by Pores in Ceramic (Pb,La)(Zr,Ti)O₃. - *J.Amer.Ceram.Soc.*, 1973, vol.56, N7, p.394-395.
52. McCarthy D.E. Transmittance of Optical Materials from 0,17 to 3,0 μ. - *Appl.Opt.*, 1967, vol.6, N 11, p.1895-1898.
53. Krumins A.E., Vanecsek M. Photoconductivity of Transparent PLZT Ferroelectric Ceramic. - *Phys.status solidi*, 1976, vol.33, pK31-34.
54. Ranganath G.S., Ramaseshan S. Optical Transmission in Polycrystals. - *Opt.acta*, 1972, vol.19, N 9, p.781-790.
55. Tanaka K., Higuma Y., Hamakawa Y. An Enhancement of Photochromic Effect by Multi-Reflection Scattering in Fe-Doped PLZT. - *Jap.J.Appl.Phys.*, 1977, vol.16, N 8, p.1327-1337.
56. Котлерис Ю.Я., Клотиньш Э.Э. Модуляция света с применением сегнетокерамики ЦТСЛ 10 (Модельная теория). - *Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и тех.наук*, 1983, № 5, с.55-61.
57. Miyauchi K., Toda G. Effects of Crystal-Lattice Anisotropy on Optical Transmittance of Ferroelectric PLZT Systems. - *J.Amer.Ceram.Soc.*, 1976, vol.84, N 5, p.231-236.
58. Haertling G.H., Land C.E. Recent Improvements in the Optical and Electrooptic Properties of PLZT Ceramic. - *Ferroelectrics*, 1972, vol.3, p.269-280.
59. Приседский В.В., Комаров В.И., Панько Г.Ф., Добриков А.А., Климов В.В. Протяженные дефекты и нестехиометрия оксидов перовскитового типа. - *Докл.АН СССР*, 1979, т.247 № 3, с.620-623.
60. Приседский В.В., Голубницкий В.М., Бут В.Е. Климов В.В., Тельдман Н.Б. Твердые растворы цирконата-титаната свинца-лантана. - *Изв.АН СССР. Неорганические материалы*, 1981, т.17, № 10, с.1857-1862.
61. Holman R.L. The Defect Structure of 8/65/35 PLZT as Determined by Knudsen Effusion. - *Ferroelectrics*, 1976, vol.10, p.185-190.

62. Okazaki K. Developements in Fabrikation of Piezo-electric Ceramics. - *Ferroelectrics*, 1982, vol.41, p.77-96.

63. Hennings D., Härdtl K. The Distribution of Vacancies in PLZT. - *Phys.status solidi,a*, 1970, vol.3, N 2, p.465-474.

64. De'Vries R.J. et al. Diffusion and Reactivity in Perovskite Material (Pb,La)(Zr,Ti)O₃. - In: *Reactivity of solids*, New York, 1977, p.297-303.

65. Meitzler A.M. Structural Transformations Occasioned by Crystallographics Shear in PLZT and TiO₂ Ceramics. - *Ferroelectrics*, 1976, vol.11, N1/2, p.503-510.

66. Попова И.Л., Пелекис З.Э. Нейтронно-активационное определение некоторых примесей в электрооптической сегнетокерамике типа ЦТСЛ. - В кн.: Тез. докладов VI Межотрасл. конф. Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых сегнето- и пьезоэлектрических, конденсатных и резистивных материалов и сырья для них. Донецк, 1978, с.283.

67. А.с. 706373 (СССР). Способ получения цирконата-титаната свинца-лантана / Белов.В.В. и др. Оpubл. в Б.И., 1979, № 48.

68. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М., 1973. 416 с.

69. Спрогис А.А., Заячковский З.Б., Димза В.И., Круминь А.Э. Комплексное изучение низкочастотной релаксационной поляризации и электрического старения в сегнетоэлектрических твердых растворах типа АВО₃. - Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ.и техн.наук, 1984, № 2, с.49-55.

70. Schwitzgebel G., Maier J., Wicke U., Schmitt M. Electrochemical Investigations of Lead-Zirconate-Titanate Perovskites with Small and High Deviations from Stoichiometry. - *Z.Phys.Chem., Neue Folge*, 1982, Bd.130, s.97-107.

71. Fischer E., Hässler W., Hegenbarth E., Fritsberg V.J. Amorphous Behaviour of PLZT Demonstrated by Thermal Conductivity Measurements. - *Phys.status solidi,a*, 1981, vol.66, p.K169-171.

72. Henning I., Frach P., Hegenbarth E., Fritsberg V. Glass-Like Behaviour of PLZT Demonstrated by Heat Capacity Measurements. - *Phys.status solidi,a*, 1982, vol.70, p.K7-K9.

73. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 284 с.
74. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев, 1969. 187 с.
75. Ченский Э.В. Крупномасштабный флуктуационный потенциал и плотность состояний в легированных и сильно компенсированных полупроводниках. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1979, т.77, вып.1, с.155-169.
76. Bonch-Bruевич V.L. Some Problems of the Electron Theory of Ferroelectric Semiconductors. - Ferroelectrics, 1978, vol.18, N 1-3, p.1-3.
77. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл титаната бария. М., 1974. 295 с.
78. Butusov M.M., Knyazkov A.V., Saikin A.S., Kukhtarov N.V., Krumin A.E. Stationary Energy Transfer Controlled by Applied Field of Hologram Formation in PLZT Ceramics. - Ferroelectrics, 1982, vol.45, p.63-70.
79. Rouchon J.M., Vergnolle M., Micheron F. Photoinduced Changes of Refractive Index in PLZT Ceramics. - Ferroelectrics, 1976, vol.11, p.389-392.
80. Берлиничер В.И., Стурман В.И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии. - Усп.физ.наук, 1980, т.130, вып.3, с.415-458.
81. Димза В.И., Круминь А.Э. Особенности аномального фотовольтаического эффекта и электропроводности в сегнетокерамике ПТСЛ. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и тех.наук, 1979, № 6, с.53-59.
82. Сандомирский В.Б., Халилов Ш.С., Ченский Э.В. Аномальная фото-Э.д.с. в модели сильно легированного и компенсированного сегнетоэлектрика. - Физ.твёрдого тела, 1962, т.24, вып.11, с.3318-3326.
83. Смоленский Г.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971. 355 с.
84. Carl K., Geissen K. Dielectric and Optical Properties of a Quasi-Ferroelectric PLZT Ceramic. - Proc.IEEE, 1973, vol.61, N 7, p.967-974.
85. Borchardt G., J. von Cieminski, Schmidt G. Aging of Strontium Barium Niobate and PLZT Ceramic. - Phys.status solidi, 1980, vol.59, p.749-754.

86. Фрицберг В.Я., Гаевский А.П., Капениекс А.Э. Исследование реверсивной нелинейности в керамике ЦТСЛ. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика, Рига, 1977, с.127-138.
87. Штернберг А.Р. и др. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава $\lambda/65/35$. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика, Рига, 1977, с.138-168.
88. Krumins A.E. Electronic Process and Phase Transitions in PLZT Transparent Ferroelectric Ceramics. - Ferroelectrics, 1983, vol.1, N 3, p.89-96.
89. Лайне М., Гласс А. Сегнетозлектрики. М., 1981. 736 с.
90. Strenger C.G.F., Burggraaf A.J. Study of Phase Transitions and Properties of Tetragonal $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Ceramics. - J.Phys.Chem.Solids. 1980, vol.41, p.17-41.
91. Krumins A.E., Dimza V.I., Seglins Y.A., Sprogis A.A. The Effect of Random Field on Electronic Processes, Phase Transitions and Hologram Writing in Transparent Ferroelectric PLZT Ceramics. - In: Abstracts of 3-d Soviet-Japanese Symposium on Ferroelectricity, Novosibirsk, 1984, p.21-23.
92. Simpson G., Kave E.T. Anomalous Ferroelectric Behaviour in PLZT. - Ferroelectrics, 1976, vol.12, p.229-231.
93. Wolters M., Thieme C.L.H., Burggraaf A.J. The Electric Field-Induced Antiferroelectric to Ferroelectric Phase Transition in Some $(\text{Pb}, \text{La}) \text{Zr}_{0.55} \text{Ti}_{0.45} \text{O}_3$ Ceramics. - Mater.Res.Bull., 1976, vol.11, N 3, p.315-322.
94. Илук В.М., Галкин А.А., Завадский Э.А., Морозов Е.М. Аномальное размытие фазовых переходов в ЦТСЛ. - Физ.твёрдого тела, 1982, т.24, вып.12, с.3684-3688.
95. Илук В.М., Завадский Э.А., Преснякова О.В. Сосуществование фаз и размытие фазовых переходов в ЦТСЛ. - Физ.твёрдого тела, 1984, т.26, вып.3, с.724-729.
96. Фрицберг В.Я., Штернберг А.Р. Особенности фазовых переходов в твердых растворах ЦТСЛ. - В кн.: Физические свойства сегнетозлектрических материалов, Рига, 1981, с.3-12.
97. Burns G., Dacol P.H. Crystalline Ferroelectrics with Glassy Polarization Behaviour. - Phys.Rev.B, 1983, vol.28, N 5, p.2527-2530.
98. Reinecke T.L., Ngai K.L. Disorder in Ferroelectrics. - Solid State Commun., 1976, vol.18, p.1543-1547.

99. Леванюк А.П., Сигов Л.С., Собалнин А.А. Сегнето-электрический фазовый переход в реальных кристаллах. - В кн.: Сегнетоэлектрики. Ростов-на-Дону, 1983, с.54-64.

100. Krumina A.S., Klotins E.E., Dimza V.I., Plyin U.Yu., Fritsberg V.J. Optically Induced Birefringence Change in La-doped Lead Zirconate-Titanate Ferroelectric Ceramics. - *Ferroelectrics*, 1978, vol.18, p.21-26.

101. Rouchon J.M., Micheron P. Electrooptical Properties and Photoinduced Effects in PLZT Ceramics. - *Czech. J.Phys.*, 1975, vol.25, N 5, p.575-584.

102. Круминь А.Э., Князков А.В., Сайкин А.С., Сергиныш Я.А. Исследование фотоиндуцированного переноса заряда в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ с голографическим методом. - *Физ.твёрдого тела*, 1983, т.25, вып.5, с.1570-1572.

103. Алексеев-Попов А.В., Князьков А.В., Сайкин А.С. Особенности записи объемных амплитудно-фазовых голограмм в ЦТСЛ-керамике. - *Письма в ЖТФ*, 1983, т.9, вып.8, с.1108-1112.

104. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики. М., 1979. 264 с.

105. Agranat A., Yacoby Y. Photorefractive Effect Produced by Photoinduced Metastable Changes in the Dielectric Constant. - *Phys.Rev.B.*, 1983, vol.27, N 1, p.5712-5716.

106. Kukhtarev N.V., Vinetskiy V.L., Markov V.B., Odulov S.G., Soskin M.S. Holographic Storage in Electrooptic Crystals; Steady State. - *Ferroelectrics*, 1979, vol. 22, p.949-960.

107. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фото-чувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. Л., 1983. 269 с.

108. Малиновский В.К., Стурман В.И. К описанию фотогальванического эффекта в кристаллах с малой подвижностью. - *Физ.твёрдого тела*, 1980, т.22, вып.12, с.3678-3683.

109. Погасян А.Р., Попов Б.М., Ушкин Е.М. Природа фотопроводимости и анизотропия подвижностей фотоэлектронов в $LiNbO_3$. - *Физ.твёрдого тела*, 1982, т.24, вып.9, с.2551-2557.

110. Moharam M.G. Holographic Grating Formation in Photorefractive Crystals with Arbitrary Electron Transport Length. - *J.Appl.Phys.*, 1979 vol.50, N 9, p.5612-5651.

111. Kukhtarev N.V., Vineckiy V.L., Markov V.B., Odulov S.G., Soskin M.S. Holographic Storage in Electrooptic Crystals; Energy Transfer. - *Ferroelectrics*, 1979, vol.22, p.961-970.

112. Günter P. Holography, Coherent Light Amplification and Optical Phase Conjugation with Photorefractive Materials. - *Phys.reports*, 1982, vol.93, N 4, p.199-299.

113. Воронов В.В., Кузьминов Д.С., Осико В.В. Оптически индуцированное изменение показателя преломления в сегнетоэлектрических кристаллах и его использование для создания обратимой голографической памяти. - *Квантовая электроника*, 1976, т.3, № 10, с.2101-2126.

114. Krätzig E., Kurz H. Photorefractive and Photo-voltaic Effects in Doped $LiNbO_3$. - *Opt.acta*, 1977, vol.24, N 4, p.475-482.

115. Günter P., Krumins A. High Sensivity Read-Write Volume Holographic Storage in Reduced $KNbO_3$ Crystals. - *Appl.Phys.*, 1980, vol.23, p.199-207.

116. Peltier M., Micheron F. Volume Hologram Recording and Charge Transfer Process in $Bi_{12}SiO_{20}$ and $Bi_{12}GeO_{20}$. - *J.Appl.Phys.*, 1977, vol.48, N 11, p.3683-3690.

117. Orlovski R., Boatner L.A., Krätzig E. Photorefractive Effects in the Cubic Phase of KTN. - *Opt.Commun.*, 1980, vol.35, N 1, p.45-48.

118. Kapeniks A.E., Krumins A.E., Dinza V.I. The Mechanism of Applied-Field - Induced Remanent Birefringence in Transparent Ferroelectric PLZT Ceramic. - *Ferroelectric Lett.*, 1982, vol.44, p.189-196.

119. Butusov N.M., Kukhtarev N.V., Krumins A.E., Knyazkov A.V., Saikin A.S. Beam Coupling and Sensivity at Hologram Writing PLZT - Type Ferroelectric Ceramics. - *Latv.SSR Ac.Sci.Inst. of Phys. Preprint IAFI-0+1, May 18-23, 1981.*

120. Бутусов М.М., Князьков А.В., Сайкин А.С. Применение ЦТСЛ-керамики для обращения волнового фронта когерентного излучения. - В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзной школы по оптической обработке информации. Минск, 1982, т.2, с.257-258.

СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СЛОИСТЫХ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Введение и постановка задачи

Большинство висмутсодержащих слоистых перовскитоподобных соединений (ВСПС), описывающихся общей химической формулой $Bi_2 A_{n-1} B_n O_{3n+1}$ [1], представляют собой группу сегнетовэлектриков с высокой температурой Кюри [2]. Кристаллическая структура указанных материалов характеризуется чередованием слоев висмута $(Bi_2 O_2)^{2+}$ и перовскитоподобных слоев $(A_{n-1} B_n O_{3n+1})^{2-}$, где в общем случае положения A заняты додекаэдрически координированными ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , а в положениях B находятся октаэдрически координированные ионы Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} ; n — целое число, равное количеству октаэдров BO_6 в перовскитоподобном слое. Катионы A -подрешетки размещаются внутри перовскитоподобных слоев между октаэдрами BO_6 .

Как следует из вышеприведенной общей формулы семейства, у соединений типа $Bi_2 AB_2 O_9$ перовскитоподобный слой состоит из двух слоев октаэдров ($n = 2$). О получении и исследовании индивидуальных соединений группы $Bi_2 AB_2 O_9$, содержащих различные сочетания ионов в подрешетках A и B , сообщалось в ряде работ [2 и 3]. Характерно, что изоморфные замещения в кристаллической решетке указанной группы веществ позволяют варьировать в широких пределах как температуру фазового перехода ($70^\circ C$ для $Bi_2 BaTa_2 O_9$ [3]) и

960 °С для Bi_3TiNbO_9 [2]), так и сам характер фазового перехода (сильно размытый в случае $Bi_2BaNb_2O_9$ и четкий в случае $Bi_2PbNb_2O_9$). Отмеченные особенности наряду с возможностью образования непрерывного ряда твердых растворов между представителями семейства ВСПС с $n = 2$ обуславливают актуальность изучения этой группы соединений как в прикладном аспекте, т.е. с целью получения эффективных высокотемпературных сегнето- и пьезоматериалов, так и в общенаучном плане - для выявления механизма и характера возникновения спонтанно поляризованного состояния указанной группы веществ.

Отметим, что далеко не полностью исчерпаны также возможности получения новых соединений с рассматриваемым типом структуры. Наиболее перспективным способом, как и в случае синтеза перовскитов сложного состава, является гетеровалентное замещение в подрешетках А и В известных соединений при сохранении общей электронейтральности кристаллической решетки и структурного типа. Указанным образом (см. [4]) получено соединение $Bi_6Ti_3WO_{18}$ ($Bi_3Ti_{1.5}W_{0.5}O_9$), изоструктурное ранее известному Bi_3TiNbO_9 , в котором положения Nb^{5+} статистически равновероятно заполнены ионами Ti^{4+} и W^{6+} .

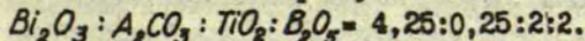
Целью настоящей работы являлась разработка технологии получения ряда новых слоистых перовскитоподобных соединений с $n = 2$ и исследование их кристаллографических и физико-химических свойств, основное внимание уделялось изучению характеристик электропроводимости и фотоэлектрических свойств. Такой подход оправдан тем, что отсутствуют экспериментальные данные о фотопроводимости в слоистых висмутсодержащих соединениях, однако хорошо известно [8], что в случае перовскитовых сегнетоэлектриков, близких по структурному типу к исследуемой в настоящей работе группе веществ, указанные характеристики тесно взаимосвязаны с сегнетоэлектрическими свойствами вещества и могут служить дополнительным мощным инструментом при раскрытии механизма возникновения спонтанно-поляризованного состояния слоистых висмутсодержащих соединений.

Синтез соединений, изготовление образцов
и методика измерений

Развивая предложенный в [4] подход, мы рассмотрели возможности получения новых соединений ВСПС с $n = 2$ путем гетеровалентного замещения ионов в исходных соединениях Bi_3TiNbO_9 и Bi_3TiTaO_9 . В отличие от [4] нами было проведено замещение одновременно в подрешетках A и B . Учитывая требование сохранения электронейтральности и размерные соотношения взаимозамещаемых ионов, общая химическая формула полученных нами соединений может быть записана в форме $Bi_2Bi_{5/6}A_{1/6}Ti_{2/3}B_{1/3}O_9$, где $A = Na^+, K^+$; $B = Nb^{5+}, Ta^{5+}$.

Из формулы слоев указанных соединений, записанной в форме $(Bi_2O_2)^{2+} - (Bi_{5/6}A_{1/6}Ti_{2/3}B_{1/3}BO_7)^{2-}$, видно, что действительно имеет место изоструктурность с исходными Bi_3TiNbO_9 и Bi_3TiTaO_9 , причем B -позиции Ti^{4+} статистически заполнены ионами Ti^{4+} и B^{5+} в отношении 2:1, при этом для удовлетворения общей электронейтральности структуры в среднем в каждом шестом перовскитоподобном слое (или в каждой шестой позиции между октаэдрами BO_6 в плоскости слоя) ион Bi^{3+} заменен на ион A^+ .

Образцы поликристаллической керамики диаметром 15-17 мм и толщиной 1-3 мм изготавливались из тонкоизмельченных оксидов или солей соответствующих металлов методом термохимической реакции в твердой фазе. Расчетный состав соответствовал молярному соотношению ингредиентов

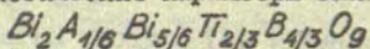


Температура предварительного обжига составляла 1050 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение четырех часов. После предварительного обжига образцы снова измельчались. Температуры окончательного обжига и температуры плавления приведены в табл. I.

Рентгенофазовый анализ полученных соединений проводился при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 ($Cu K_{\alpha}$ -излучение, $Ni \beta$ -фильтр).

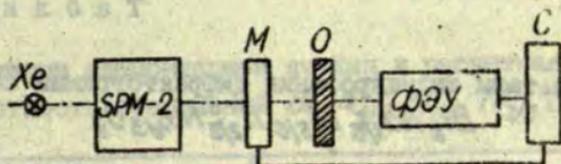
Таблица I

Технологические параметры синтеза соединений



№ состава	С о с т а в	Температура окончательного обжига, °С	Температура плавления, °С
1	$Bi_2 Na_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Nb_{4/3} O_9$	1140	1170
2	$Bi_2 Na_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$	1190	1220
3	$Bi_2 K_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Nb_{4/3} O_9$	1180	1210
4	$Bi_2 K_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$	1220	1250

При измерении темновых фототоков электрометром ЭДМ-05 образцы находились в оптическом криостате в вакууме не хуже 10^{-4} тор. В качестве источника воздействующего излучения применялась ксеноновая лампа мощностью 3 кВт. Свет от ксеноновой лампы с помощью кинопроекционной аппаратуры КМТ-1 фокусировался на входную щель монохроматора СРМ-2. Цилиндрическая кварцевая линза фокусировала выходящий из монохроматора пучок света на межэлектродную площадь образца в виде прямоугольной полоски с равномерным распределением интенсивности освещения. (Для определения фотоэлектрических характеристик на образцы толщиной 300 мкм, отшлифованные до оптического качества, методом вакуумного напыления были нанесены планарные электроды из $Cr+Al$; расстояние между электродами 200 мкм.) Мощность воздействующего излучения определялась калориметрическим измерителем мощности КИМ-1. Интенсивность освещения регулировалась шириной входной щели монохроматора и при помощи нейтральных светофильтров. Спектральная зависимость оптической плотности D измерялась на установке, схематическое изображение которой показано на рис.1.



Р и с. 1. Структурная схема экспериментальной установки для измерения спектральной зависимости оптической плотности.

Xe - ксеноновая лампа, SPM-2 - монохроматор, M - модулятор света, O - образец, ФЭУ - фотоэлектронный умножитель, С - синхродетектор.

Экспериментальные результаты

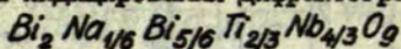
Исследование кристаллографических характеристик. Рентгеноструктурный анализ синтезированных соединений показывает, что во всех случаях образуются соединения ВСПС с $n = 2$. Набор межплоскостных расстояний и относительные интенсивности дифракционных линий полностью соответствуют результатам порошковых рентгенограмм других ВСПС с двумя кислородными октаэдрами по толщине перовскитоподобного слоя [4]. В качестве примера в табл.2 приводятся данные по дифрактограмме $Bi_2 Na_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Nb_{1/3} O_9$.

Индексирование дифракционных линий свидетельствует о характерной для ВСПС орторомбической симметрии элементарной ячейки с параметрами, приведенными в табл.3. Число формульных единиц $Bi_2 A_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} B_{1/3} O_9$ в элементарной ячейке синтезированных соединений равно $Z = 4$ (Получено путем расчета из формульного состава и данных по теоретической плотности табл.3.)

Плотность керамических образцов, определенная методом гидростатического взвешивания, составляла 96 % от теоретически рассчитанной плотности $\rho_{теор}$ (см.табл.3) для

Т а б л и ц а 2

Результаты индирования дифрактограммы соединения



№ линии	Межплоскостные расстояния, Å	Относительные интенсивности, проц.	Интерференционные индексы НКЛ
I	6,30	8	004
2	4,18	3	006
3	3,81	5	111
4	3,49	4	113
5	3,14	8	008
6	3,061	100	115
7	2,722	20	200, 020
8	2,510	16	00.10
9	2,491	6	024, 204
10	2,278	6	026, 206
11	2,257	7	119
12	2,087	2	00.12
13	2,051	3	028, 208
14	1,961	2	11.11
15	1,923	14	220
16	1,843	23	02.10, 20.10

ниобатных соединений и 98 % от этой плотности для танталатов. Столь высокие значения $\rho_{\text{эксн}}$; не характерные для ВСПС, полученных методом термохимической реакции в твердой фазе, свидетельствуют о хорошей спекаемости керамики указанного состава.

Предварительные исследования диэлектрических и поляризационных свойств показывают, что диэлектрическая проницаемость ϵ соединений $Bi_2 Na_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Nb_{4/3} O_9$ имеет сравнительно высокое значение при комнатной температуре и

Т а б л и ц а 3

Параметры элементарной ячейки и расчетная (теоретическая) плотность соединений $Bi_2 A_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} B_{4/3} O_9$

№ соста- ва	С о с т а в	П а р а м е т р ы я ч е й к и, Å			Теоретическая плотность, г/см ³
		a	b	c	
1	$Bi_2 Na_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Nb_{4/3} O_9$	5,428± ±0,004	5,461± ±0,004	25,10± ±0,002	7,994
2	$Bi_2 Na_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$	5,432	5,464	25,25	8,974
3	$Bi_2 K_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Nb_{4/3} O_9$	5,439	5,471	25,14	7,977
4	$Bi_2 K_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$	5,436	5,468	25,20	9,003

монотонно возрастает в интервале температур 20–700 °С, но через максимум не проходит. (Измерения проводились обычным мостовым способом при частоте 0,5 МГц.)

Провести измерения при более высоких температурах не удалось из-за возрастания электропроводности образцов при нагревании. В процессе исследования зависимости диэлектрической поляризации от напряженности поля (до 30 кВ/см) при комнатной температуре обнаружены петли гистерезиса, далекие, однако, от насыщения. Тем не менее по совокупности структурных и электрофизических данных можно с достаточной уверенностью заключить, что синтезированные соединения являются сегнетоэлектриками с высокими температурами Кюри: $T_K > 700$ °С.

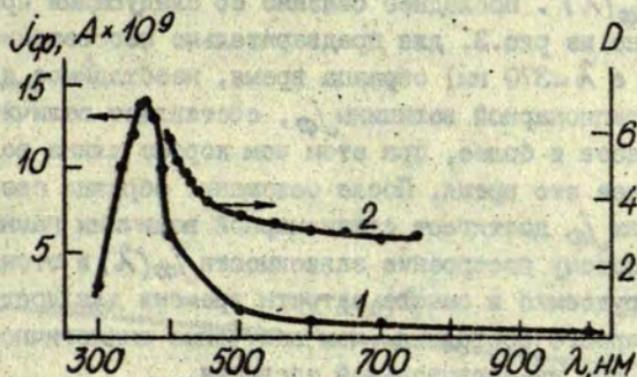
Данные предварительных исследований диэлектрических характеристик изучаемых соединений приведены в табл.4.

Диэлектрическая проницаемость ϵ соединений $Bi_2 A_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} B_{4/3} O_9$, измеренная при частоте 0,5 МГц

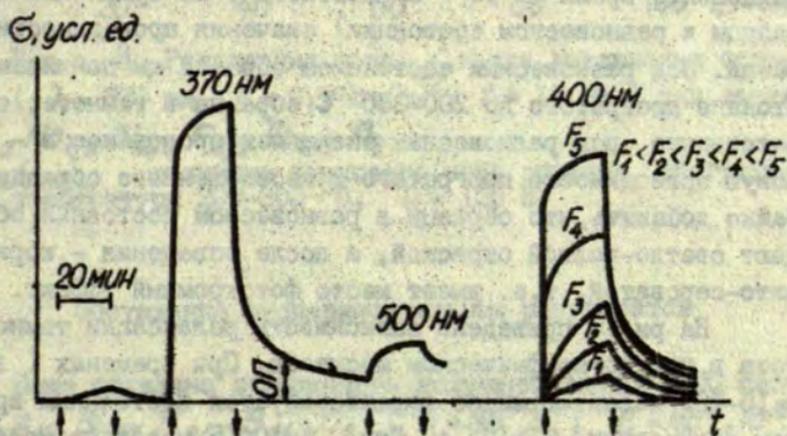
№ состава	С о с т а в	ϵ при $T = 20^\circ C$	ϵ при $T = 700^\circ C$
1	$Bi_2 Na_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Nb_{4/3} O_9$	360	450
2	$Bi_2 Na_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$	470	720
3	$Bi_2 K_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Nb_{4/3} O_9$	420	590
4	$Bi_2 K_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$	310	430

Более детальное исследование сегнетоэлектрических характеристик соединений $Bi_2 A_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} B_{4/3} O_9$ будет проведено отдельно.

И с с л е д о в а н и е ф о т о э л е к т р и ч е с к и х с в о й с т в. На рис.2 представлены спектральные зависимости фототока j_φ (кривая 1) и оптической плотности D (кривая 2) состава $Bi_2 Na_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$. Начиная от $\lambda \approx 700-600$ нм, в сторону коротких длин волн наблюдается увеличение j_φ и D . При $\lambda \approx 370$ нм $j_\varphi(\lambda)$ имеет хорошо выраженный максимум. (Определение $D(\lambda)$ для $\lambda > 400$ нм из-за методических трудностей не проведено.) Характерно, что D с уменьшением длины волны увеличивается менее резко чем j_φ . Необходимо отметить, что при построении зависимости $j_\varphi(\lambda)$ в качестве экспериментальных точек отложены соответствующие данной длине волны стационарные величины фототока, причем для образца, предварительно освещенного в



Р и с. 2. Спектральные зависимости фототока j_{ϕ} (кривая 1) и оптической плотности D (кривая 2).



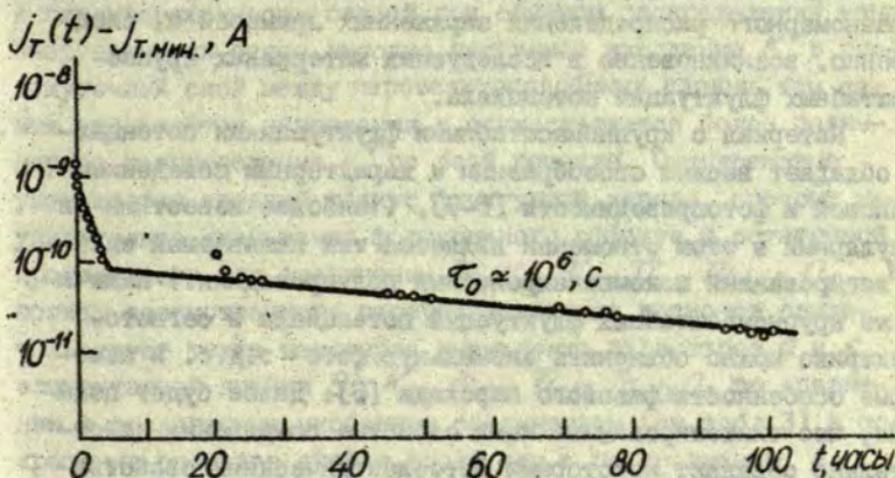
Р и с. 3. Переходные характеристики фототока при различных длинах волн освещения. $T = 20^\circ C$, $F \approx 0,1 \text{ Вт/см}^2$, $U = 150 \text{ В}$.

Стрелками указаны моменты включения и выключения освещения.

течение ≈ 10 мин светом с $\lambda \approx 370$ нм (т.е. в области максимума $j_{\varphi}(\lambda)$). Последнее связано со следующими причинами. Как видно из рис.3, для предварительно неосвещенного (светом с $\lambda \approx 370$ нм) образца время, необходимое для достижения стационарной величины j_{φ} , составляет величины порядка часов и более, при этом чем короче длина волн, тем длительнее это время. После освещения образца светом с $\lambda \approx 370$ нм j_{φ} достигает стационарной величины намного быстрее. Поэтому построение зависимости $j_{\varphi}(\lambda)$ в этом случае менее трудоемко в смысле затраты времени для достижения стационарного состояния чем получение аналогичной зависимости без предварительной засветки.

После выключения освещения наблюдается так называемая остаточная проводимость, заключающаяся в сохранении длительное время ($\sim 10^6$ с) высокого (по сравнению с образцом в равновесном состоянии) значения проводимости образца. Под равновесным состоянием образца мы понимаем состояние прогретого до 200-300 °С образца в темноте; соответственно под равновесным значением проводимости - темновую проводимость прогретого и неосвещенного образца. Важно добавить, что образцы в равновесном состоянии обладают светло-желтой окраской, а после освещения - коричнево-серватой, т.е. имеет место фотохромный эффект.

На рис.4 приведена зависимость релаксации темнового тока в полулогарифмическом масштабе. При временах ($t = 15-100$ часов) процесс характеризуется постоянным временем релаксации $\tau_{\sigma} \approx 10^6$ с. При $t = 0-15$ часов процесс релаксации характеризуется убывающим во времени τ_{σ} . Составы I-3 (см. табл. I) обладают примерно одинаково сильно выраженными фотохромным эффектом и остаточной проводимостью. Однако для состава 4 эти эффекты выражены гораздо слабее: эффект окрашивания проявляется в незначительной степени, а кратность остаточной проводимости и время релаксации у этого состава меньше чем у составов I-3. (Под кратностью остаточной проводимости подразумевается отношение величины темнового тока в определенный момент времени после выключения освещения к величине темнового тока прогретого и неосвещенного образца.)



Р и с. 4. Релаксация тока j_T после выключения освещения ($\lambda = 370 \text{ нм}$, $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$, $t = 10 \text{ мин}$) для состава $\text{Bi}_2 \text{Na}_{1/6} \text{Bi}_{5/6} \text{Ti}_{2/3} \text{Ta}_{4/3} \text{O}_9$.

$j_{T, \text{мин}}$ - величина темнового тока образца, прогретого до температуры $200\text{--}300^\circ \text{C}$, $U = 150 \text{ В}$.

Обсуждение экспериментальных результатов

Выше показана возможность получения новых ВСПС состава $\text{Bi}_2 \text{A}_{1/6} \text{Bi}_{5/6} \text{Ti}_{2/3} \text{B}_{4/3} \text{O}_9$ ($\text{A} = \text{Na}^+, \text{K}^+$; $\text{B} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$; формула слоев $-(\text{Bi}_2 \text{O}_7)^{2+} - (\text{Bi}_{5/6} \text{A}_{1/6} \text{Ti}_{2/3} \text{B}_{4/3} \text{BO}_7)^{2-}$). Помимо индивидуального химического состава синтезированные нами новые ВСПС с $n = 2$ обладают также дополнительными интересными особенностями кристаллического строения слоев. Действительно, ввиду гетеровалентности ионов в позициях A и B решетки даже при статистическом распределении в среднем каждый шестой перовскитоподобный слой или каждая шестая позиция между октаэдрами BO_6 в плоскости слоя содержит ион A^+ вместо иона Bi^{3+} . Последнее свойство приводит к сравнительно крупномасштабным флуктуациям заряда с радиу-

сом порядка $5a-5 \cdot \frac{c}{2} = 20-50 \text{ \AA}$ (a, c - параметры решетки). Наличие указанных флуктуаций делает возможным образование неравномерного распределения заряженных примесей и, следовательно, возникновение в исследуемых материалах крупномасштабных флуктуаций потенциала.

Материал с крупномасштабными флуктуациями потенциала обладает весьма своеобразным и характерным поведением темновой и фотопроводимости [5-9]. (Наиболее известный и популярный в этом отношении является так называемый сильно легированный и компенсированный полупроводник.) Наличие же крупномасштабных флуктуаций потенциала в сегнетоэлектрике можно объяснить аномальную фото-з.д.с. и некоторые особенности фазового перехода [8]. Далее будет показано, что синтезированные нами слоистые соединения действительно обладают некоторыми фотоэлектрическими свойствами, характерными для сильно легированного и компенсированного полупроводника.

Переходим к обсуждению результатов исследования характеристик фотопроводимости.

Уже было отмечено, что основные фотоэлектрические характеристики всех исследованных соединений практически совпадают, за исключением $Bi_2 K_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$, в котором фотохромный эффект и остаточная проводимость выражены слабо. При попытке объяснения этой особенности нам представляется целесообразным привлечение следующих соображений.

В работе [3] высказано предположение о том, что введение в подрешетку A катионов большого размера затруднено. Так, например, в соединении $Bi_2 BaNb_2 O_9$ из-за существенной разницы в размерах ионов Ba^{2+} ($r = 1,38 \text{ \AA}$) и Bi^{3+} ($r = 1,20 \text{ \AA}$) обычное распределение катионов (Ba^{2+} - в узлах между октаэдрами, Bi^{3+} - в слое висмута $Bi_2 O_2$), вероятно, нарушается ввиду возникновения значительных напряжений связей в направлениях, перпендикулярных оси C . При распределении ионов Bi^{3+} и Ba^{2+} по всей решетке этих напряжений не будет. Аналогичная ситуация, по-видимому, возникает и в слу-

- 10 -

чае $Bi_2 K_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$. Большие величины радиусов ионов K^+ ($r = 1,33 \text{ \AA}$) и Ta^{5+} ($r = 0,73 \text{ \AA}$) приводят к перенапряженности связей при обычном распределении ионов. Энергетически более выгодно частичное входение K^+ в промежуточный слой между перовскитоподобными слоями, тем самым уменьшаются напряжения и осуществляется более равномерное распределение K^+ по всей решетке. Одновременно уменьшается средний радиус флуктуаций заряда, поэтому не удивительно уменьшение фотохромного эффекта и остаточной проводимости для соединения $Bi_2 K_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$. В пользу рассмотренного перераспределения катионов свидетельствует также некоторое уменьшение параметров a и c элементарной ячейки $Bi_2 K_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$ по сравнению с аналогичным ниобатным соединением (см. табл. 3) и сокращение размеров ячейки вдоль оси c по сравнению с $Bi_2 Na_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} Ta_{4/3} O_9$, несмотря на соотношение между ионными радиусами $r_{Ta} > r_{Nb}$ и $r_K > r_{Na}$. Во всех остальных случаях введение в решетку ионов большего размера приводит к закономерному возрастанию объема элементарной ячейки во всех направлениях.

Далее остановимся на обсуждении свойств, общих для всех исследуемых соединений.

Увеличение фотопроводимости и оптической глотности в области длин волн $\lambda > 400 \text{ нм}$, а также максимум фотопроводимости при $\lambda \approx 370 \text{ нм}$ указывает на начало фундаментального поглощения при этих энергиях фотонов, причем нижняя граница ширины запрещенной зоны энергии составляет $3,35 \text{ эВ}$. Коротковолновый спад фотопроводимости при $\lambda > 375 \text{ нм}$, в свою очередь, указывает на повышенную скорость рекомбинации в приповерхностном слое образцов.

Длительное нарастание и спадание фототока (придерживаясь терминологии работы [9] - это процесс долговременной релаксации) при включении и выключении освещения соответственно можно объяснить двумя принципиально различными механизмами. Первый - механизм обычной рекомбинации, однако с очень маленькими сечениями захвата носителей за-

ряда рекомбинационных центров при наличии большой концентрации центров прилипания. Второй - долговременная релаксация и остаточная проводимость обязаны наличию в образце макроскопических (крупномасштабных) потенциальных барьеров, связанных с различного рода неоднородностями, например, с неоднородностью, обусловленной аморфным или поликристаллическим состоянием вещества или неравномерным распределением заряженных примесей, что наиболее отчетливо проявляется в сильно легированных и компенсированных полупроводниках [5-7].

В исследуемых нами материалах, как уже было изложено выше, указанная неоднородность может быть обусловлена слоистым строением материала с учетом гетеровалентности ионов, занимающих *A*- и *B*-положения в перовскитоподобном слое. В пользу второго механизма долговременной релаксации свидетельствует также и весьма длительные времена сохранения остаточной проводимости ($t > 10^6$ с, см. рис. 4), которые, как считают авторы работы [9], трудно объяснить в рамках традиционной теории фотопроводимости. С другой стороны, изменение окраски образцов под действием света свидетельствует о том, что остаточная проводимость и фотохромный эффект могут быть связаны с наличием перезаряженных метастабильных долгоживущих состояний [10]. Такими состояниями в перовскитовой решетке, в частности, могут быть такие структурные дефекты как кислородные вакансии (известны, например, три зарядовые состояния последней: без электронов, с одним и двумя электронами), а также акцепторно-донорные пары в легированных и компенсированных материалах.

На данном этапе однозначно ответить на вопрос, какой механизм из вышеперечисленных ответственен за возникновение долговременной релаксации и остаточной проводимости, не представляется возможным. Для более адекватного выяснения физической картины указанных эффектов необходимо:

I) провести комплекс экспериментов, в частности, детальное исследование температурных и полевых зависимостей этих

явлений, а также темновой и фотопроводимости и др.; 2) определение этих характеристик для образцов, специально легированных или обработанных в восстановительных и окислительных условиях.

С другой стороны, самостоятельный интерес вызывает дальнейшее, более подробное исследование фотохромного эффекта. Наличие одновременно двух эффектов (фотохромного и остаточной проводимости), перспективных в аспекте практического применения и интересных с точки зрения исследования их физической природы, указывает на несомненную целесообразность дальнейших исследований ВСПС

$Bi_2 A_{1/6} Bi_{5/6} Ti_{2/3} B_{4/3} O_9$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aurivillius B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: I Structure Type of $CaBi_2B_2O_9$. - Arkiv.f.Kemi, 1949, vol.1, N 54, p.463-480.
2. Subbarao E.C. A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds. - J.Phys.Chem.Solids, 1962, vol.23, N 6, p.665-676.
3. Смоленский Г.А., Исунов В.А., Аграновская А.И. Сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа со слоистой структурой. - Физ.твёрдого тела, 1961, т.3, вып.3, с.895-901.
4. Kikuchi T. Synthesis of New Layered Bismuth Titanates $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ and $Bi_6Ti_3WO_{18}$. - J.Less-Common Metals, 1976, vol.48, N 2, p.319-323.
5. Шкловский Б.И., Эфрос А.А. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
6. Ченский Е.В. Крупномасштабный флуктуационный потенциал и плотность состояний в легированных и сильно компенсированных полупроводниках. - Ж.эксперим.и теор. физ., 1979, т.77, вып.1(7), с.155-169.
7. Шик А.Я. Фотопроводимость случайно-неодородных полупроводников. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1975, т.68, вып.5, с.1799-1867.

8. Сандомировский В.Б., Халилов Ш.С., Ченский Е.В. Аномальная фото-э.д.с. в модели сильно легированного и компенсированного сегнетоэлектрика. - Физ.твёрдого тела, 1982, т.24, вып.11, с.3318-3326.

9. Шейнман М.К., Шик А.Я. Долговременная релаксация и остаточная проводимость в полупроводниках. - Физ.и техн.полупров., 1976, т.10, вып.2, с.209-233.

10. Стус Л.Е., Фойгель М.Г. Долговременная релаксация фотспроводимости в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. - Физ.и техн.полупров., 1981, т.16, вып.4, с.761-767

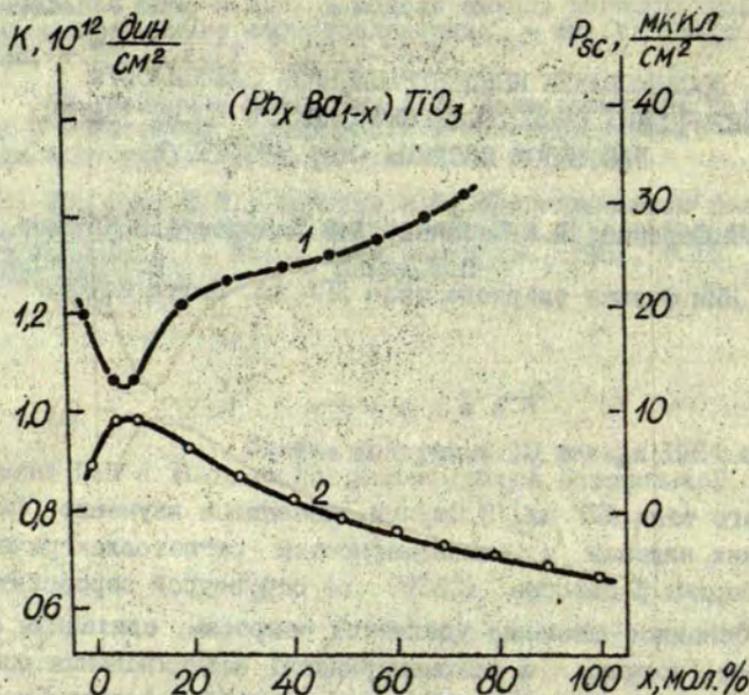
Статья поступила 18 января 1984 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
 ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ
 РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$

А.А.Спрогис, Л.А.Шебанов, А.В.Плауде, А.Э.Круминь,
 В.И.Димза
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Большинство исследований, проводимых в НИИ физики твердого тела ЛГУ им. П.Стучки, посвящено изучению физических явлений и закономерностей сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) со структурой перовскита ABO_3 . Основное внимание уделяется вопросам, связанным с механизмом (причины и закономерности) возникновения спонтанной поляризации при сегнетоэлектрическом фазовом переходе (ФП). В таком аспекте исключительно важную информацию содержат экспериментальные данные о температурных зависимостях диэлектрической поляризации, теплофизических, упругих, кристаллографических, электрооптических свойств СЭТР [1]. Особый интерес вызывают закономерности, которым подчиняются зависимости параметров СЭТР при постепенном изменении состава путем замещения катионов в решетке ABO_3 и сохранении в целом каркаса перовскитовой структуры. В [1] показано, что концентрационные зависимости параметров некоторых СЭТР (напр., модуля объемной упругости K , параметров элементарной ячейки a и c , скачка относительной деформации $\Delta l/l$ при тетрагонально-кубическом фазовом переходе) имеют монотонный характер. Интерпретация концентрационных зависимостей проведена на основе модели ангармонического осциллятора [1].



Р и с. 1. Концентрационные зависимости скачка спонтанной поляризации P_{sc} при температурах T_K тетрагонально-кубического фазового перехода (кривая 1) и модуля объемной упругости K при температурах $T = T_K + 30$ °С (кривая 2) [1].

Совершенно другой, немонотонный характер имеют концентрационные зависимости K , $\Delta l/l \sim P_{sc}^2$, где P_{sc} - скачок спонтанной поляризации в системе $Pb_x Ba_{1-x} TiO_3$; при $x = 5-10$ мол. % наблюдается аномалия (рис. 1). Для объяснения такого поведения $K(x)$, $\Delta l/l(x)$, согласно [1], необходимо учитывать особенности динамики кристаллической решетки и некоторые отличия механизма спонтанной поляризации в $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, что обусловлено различной величиной вкладов так называемых колебаний Слейтера и Ласта в мягкую сегнетоактивную моду каждого из этих соединений.

Целью настоящей работы является дальнейшее изучение природы аномалий в концентрационных зависимостях физических свойств системы $Pb_x Ba_{1-x} TiO_3$. Основное внимание уделялось изучению взаимосвязи кристаллографических и полупроводниковых свойств твердых растворов указанной системы. Такая постановка вопроса обусловлена возросшим в последнее время интересом к взаимовлиянию сегнетоэлектрических свойств, с одной стороны, и полупроводниковых, с другой стороны [2,3,4].

Объекты и методики исследований

Были изучены керамические системы $Pb_x Ba_{1-x} TiO_3$, в которых $0 \leq x \leq 70$ мол.% и которые изготовлены методом термохимической реакции в твердой фазе.

Рентгеноструктурные исследования в области температур 20–600 °С проводились с использованием дифрактометра ДРОН-2 (FeK_{α} -излучение, $Mn\beta$ -фильтр). Методом просчета профиля пика по точкам была изучена группа дифракционных линий 200, 002. В случае перекрытия дифракционных линий в области фазового перехода использовали методику дешифровки сложного профиля дифракционного пика, рассмотренную в [5].

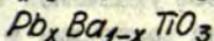
Измерение темнового и фототока проводилось в оптическом криостате в вакууме порядка 10^{-5} тор при помощи электрометра ЭДМ-05М. Темновой ток измеряли на образцах в виде плоских конденсаторов толщиной 1 мм и площадью электродов ≈ 1 см². Для измерений темновых и фототоков образцы шлифовали до толщины 300 мкм, использовали планарные электроды (расстояние между электродами 100–200 мкм) из напыленного в вакууме слоя $Cr+Al$.

ЭПР-измерения были проведены на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ И306.

Микроструктура образцов исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. Оттененная хромом угольная реплика снята с химически травленного излома образца.

Обсуждение экспериментальных результатов

Температурные и концентрационные зависимости спонтанной деформации твердых растворов

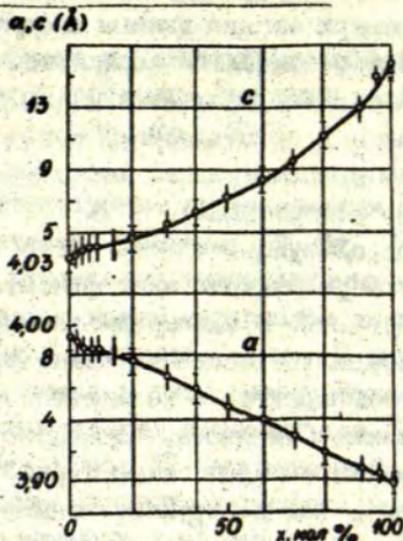


Рентгеноструктурным исследованиям сегнетоэлектрических твердых растворов системы $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ посвящен ряд работ. Область проведения температурных измерений ограничивалась сравнительно узким интервалом концентраций - она не превышала 30 мол.% титаната свинца. В первых работах Ширане и Сузуки [6, 7], а также в цикле работ Венивцева и сотрудников [8-10] обнаруживается ряд аномалий для СЭТР $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ для небольших (~ 20 мол.%) концентраций $PbTiO_3$ - линейная (вплоть до области фазового перехода) температурная зависимость параметра элементарной ячейки $a(T)$ [7], аномальное изменение объема элементарной ячейки в точке фазового перехода [7], скачки в концентрационных зависимостях параметра элементарной ячейки при комнатной температуре [9]. Следует отметить, что корректный анализ экспериментальных результатов физических исследований твердых растворов, содержащих ионы свинца, затруднен ввиду следующего обстоятельства. Как известно, при обычно используемых температурах синтеза и обжига поликристаллических твердых растворов (800-1400 °C) происходит интенсивное испарение оксида свинца PbO , что без соблюдения необходимых мер предосторожности приводит к неконтролируемому изменению исходной стехиометрии СЭТР, содержащих свинец. С этих позиций в свое время развернулась оживленная дискуссия по поводу результатов, представленных в работе [9]. Высказывалось мнение, что аномальные изменения в концентрационной зависимости объема элементарной ячейки СЭТР системы $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ при комнатной температуре связаны с неконтролируемой потерей оксида свинца в процессе изготовления СЭТР. Последующая проверка [10] показала ошибочность такого мнения и подтвердила, что обнаруженные [9] аномалии связаны с особенностями атомного строения СЭТР системы

$Pb_x Ba_{4-x} TiO_3$. В настоящее время различными технологическими приемами [II] потери оксида свинца сводятся к минимуму или, в худшем случае, поддаются количественному контролю. Однако при анализе любых результатов, полученных для СЭТР, содержащих свинец и изготовленных методом реакции в твердой фазе, учет вышерассмотренной особенности образования твердых растворов обязателен.

Нами применялся следующий способ учета влияния технологического фактора на результаты экспериментальных рентгеноструктурных исследований. В экспериментальной выборке (7-12 образцов) варьировались основные технологические параметры [II] - время, температура и количество синтезов, способ и материал упаковки. Считалось, что экспериментальная погрешность в измерении параметров элементарной ячейки в данном случае определялась как инструментальными факторами, (оцениваются из известного соотношения $\Delta d/d = \text{ctg } \theta \Delta \theta$), так и выборочной дисперсией результатов измерения параметров ячейки при комнатной температуре для образцов различных технологических партий из выборки с $x = \text{const}$. (Температурные исследования проводились на образцах, имеющих средние значения параметров элементарной ячейки по выборке.) Оказывается, что в случае СЭТР $Pb_x Ba_{4-x} TiO_3$ второй фактор, определяющий суммарную погрешность эксперимента, почти на порядок превосходит инструментальную погрешность (см. черные точки на рис.2). Однако упомянутый учет общей погрешности приводимых экспериментальных данных при анализе полученных зависимостей позволяет рассматривать эти зависимости как фундаментальные свойства соответствующих твердых растворов и считать сведенным к минимуму влияние технологического фактора.

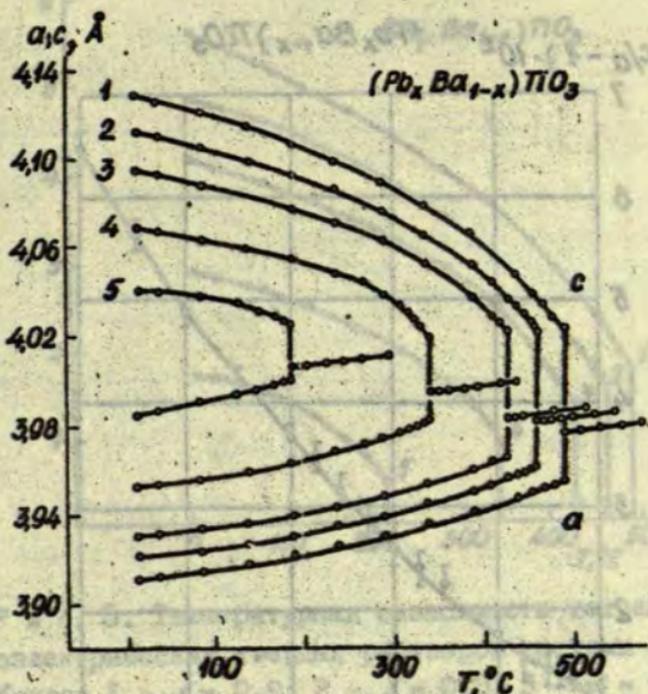
На рис.2-8 представлены результаты экспериментального исследования концентрационных и температурных зависимостей структурных характеристик (периодов элементарных ячеек, тетрагональности, спонтанных деформаций) для твердого рас-



Р и с. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки сегнетоэлектрических твердых растворов системы $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ при $20^\circ C$.

О - наши данные, х - данные работы [12], Δ - данные работы [13].

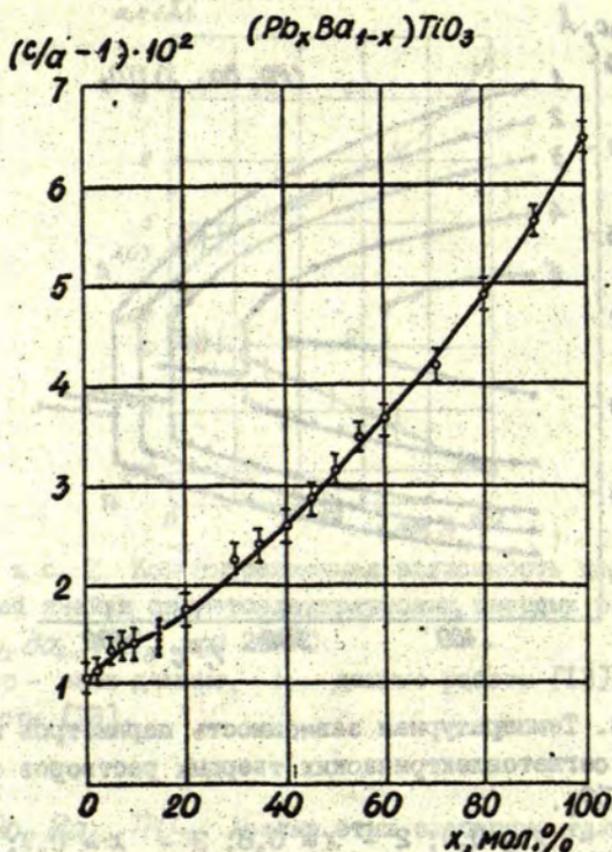
твора $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$. Анализ этих экспериментальных данных позволяет сделать ряд общих выводов. При заменах Pb на Ba в титанате свинца и Ba на Sr в титанате бария тетрагонально-кубический фазовый переход сдвигается в сторону более низких температур при одновременном уменьшении численных значений тетрагональности и спонтанных деформаций Γ_{11} и Γ_{12} как при фиксированной температуре (рис.3,4), так и в точке фазового перехода (рис.6). Следует отметить, что структурные характеристики в точке фазового перехода испытывают более слабую зависимость от концентрации компонентов по сравнению с концентрационными зависимостями при комнатной температуре - тетрагональность $\frac{c}{a} - 1$ при комнатной температуре уменьшается в шесть раз при замене Pb на Ba , в то время



Р и с. 3. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки сегнетоэлектрических твердых растворов системы $Pb_x Ba_{1-x} TiO_3$.

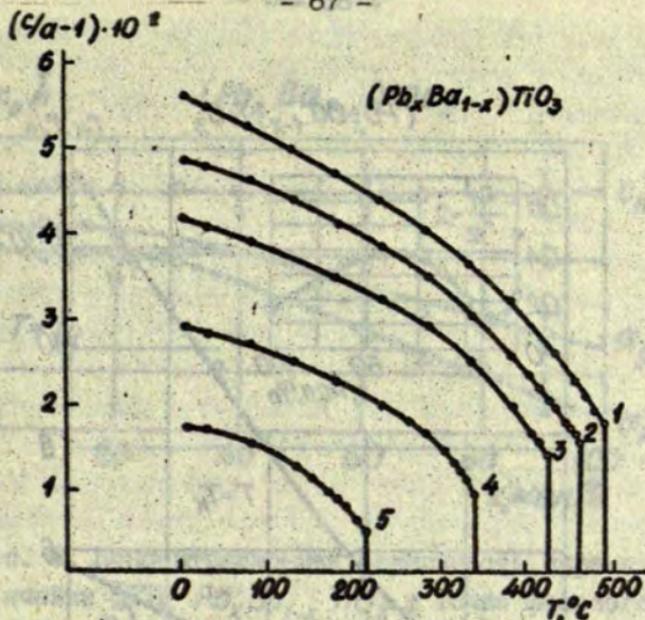
Кривая 1 - $x = 0,9$; 2 - $x = 0,8$; 3 - $x = 0,7$; 4 - $x = 0,45$; 5 - $x = 0,1$.

как в точке фазового перехода $\frac{c}{a} - I$ для $PbTiO_3$ только ~ 4 раза превышает численное значение тетрагональности титаната бария. Более того, интересным экспериментальным фактом необходимо признать постоянство численного значения параметра элементарной ячейки $c_x = 4,021 \text{ \AA}$ в точке фазового перехода для всего интервала концентраций компонентов вышерассмотренной системы СЭТР (рис.8). Не исключено, что обнаруженная особенность имеет более глубокий смысл и размер ячейки в направлении возникновения спонтанной поляризации является

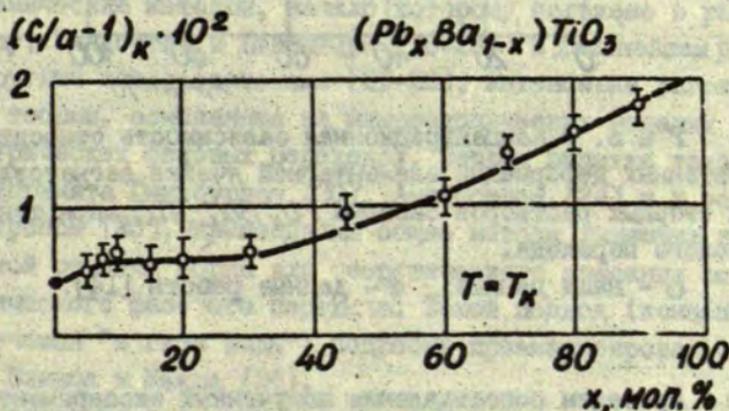


Р и с. 4. Концентрационная зависимость тетрагональности элементарной ячейки сегнетоэлектрических твердых растворов системы $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ при 20 °С.

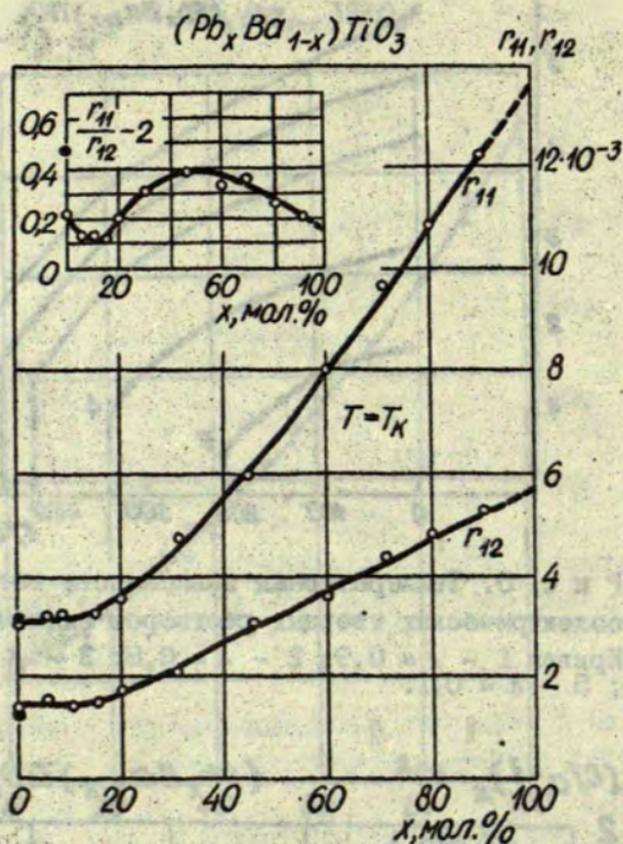
своеобразной константой, определяющей условие возникновения полярного искажения (по крайней мере в СЭТР на основе $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$). Выдвижение подобной гипотезы оправдано тем обстоятельством, что в СЭТР, в которых один из компонентов не обладает сегнетоэлектрическими свойствами (системы $Pb_xSr_{1-x}TiO_3$ и $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$), величина c_x резко уменьшается при введении не-сегнетоэлектрического компонента [5,15].



Р и с. 5. Температурная зависимость тетрагональности сегнетоэлектрических твердых растворов системы $Pb_x Ba_{1-x} TiO_3$.
 Кривая 1 - $x = 0,9$; 2 - $x = 0,8$; 3 - $x = 0,7$; 4 - $x = 0,45$; 5 - $x = 0,1$.



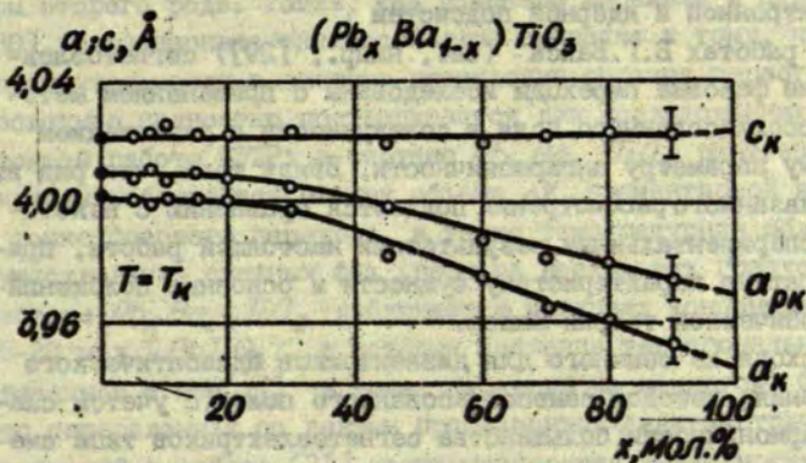
Р и с. 6. Концентрационная зависимость тетрагональности элементарной ячейки сегнетоэлектрических твердых растворов в точке фазового перехода системы $Pb_x Ba_{1-x} TiO_3$.



Р и с. 7. Концентрационная зависимость относительных спонтанных деформаций элементарной ячейки сегнетоэлектрических твердых растворов системы $Pb_x Ba_{1-x}TiO_3$ при температуре фазового перехода.

○ - наши данные; ● - данные работы [14].

Проведем сопоставление полученных экспериментальных данных с современными представлениями теории спонтанно поляризованного состояния.



Р и с. 8. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки СЭТР $Pb_x Ba_{1-x} TiO_3$ в точке фазового перехода.

○ - наши данные, ● - данные работы [14].

Как известно, в настоящее время наряду с традиционным термодинамическим методом, начало которому положено в работах Ландау, Гинзбурга и Девонгера [16-20] и в дальнейшем развитому другими исследователями [21-23], интенсивно разрабатываются теории, основанные на микроскопических моделях сегнетоэлектрических фазовых переходов. Первая попытка такого рода предпринята Гинзбургом [20], Андерсаном [24] и в особенности Кокраном [25], применившим общие методы динамики кристаллической решетки Борна для теоретического описания сегнетоэлектрического фазового перехода. Такой подход (концепция так называемой "мягкой моды") подробно проанализирован в монографии Блинда и Жекша [26].

В последние годы усиленно разрабатывается ряд других теоретических подходов. Кристофель и Консин [27] и независимо от них Версукер и Вехтер [28] рассматривают возникновение и свойства спонтанно поляризованного состояния в связи

с особенностями электронфононного (вибронного) взаимодействия электронной и ядерной подсистем.

В работах В.Г.Вакса (см., напр., [29]) сегнетоэлектрические фазовые переходы исследованы с применением методов самосогласованного поля в совокупности с разложением по малому параметру ангармоничности. Ввиду того, что ряд выводов указанного рассмотрения поддается сравнению с некоторыми экспериментальными результатами настоящей работы, приведем краткую характеристику сущности и основных положений микроскопической теории Вакса.

Исходя из обычного для диэлектриков адиабатического приближения, методом самосогласованного поля (с учетом слабой ангармоничности большинства сегнетоэлектриков типа смещения) проведено микроскопическое вычисление макрохарактеристики сегнетоэлектрического кристалла, в том числе диэлектрической проницаемости и т.п. Учитывая упомянутые выше приближения и корреляционные поправки, вычисляются значения свободной энергии F , исходя из известного соотношения:

$$F = -T \ln \delta p \exp(-\beta \hat{H}),$$

где T - абсолютная температура, $\beta = (kT)^{-1}$; k - постоянная Больцмана, \hat{H} - аналитическое выражение гамильтониана системы в рассматриваемом приближении.

Выделяя из свободной энергии F девоншировскую часть, находится корреляционная поправка к свободной энергии $F_c = F - F_D$. При некоторых дополнительных условиях [29] можно разложить по степеням поляризации P и деформации $u_{\alpha\beta}$, находя тем самым корреляционные поправки к девоншировским коэффициентам в разложении свободной энергии. Для определения макроскопических параметров далее пользуются известными феноменологическими выражениями термодинамики.

Для качественного исследования и сравнения с экспериментом в окрестности температуры перехода T_K (в случае тетрагонально-кубического фазового перехода) дополнительно делается предположение, что фазовый переход в "закатой" решетке (не учитывается стрикционное взаимодействие критических

степеней свободы с акустическими) является фазовым переходом второго рода. Тогда, как показано Ларкиным и Пикиным [30], стрикционное взаимодействие приводит к тому, что в действительности в системе происходит переход первого рода. Последнее полностью подтверждается для исследованных в настоящей работе СЭТР: в системе $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ рентгенографически наблюдается скачек объема ΔV элементарной ячейки в точке фазового перехода, а также температурная область существования смежных фаз (порядка нескольких градусов). В системе $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ наблюдается интервал концентраций (5-20 мол. % $PbTiO_3$), в котором значения тетрагональности и связанной с ней P_{SC}^2 в точке перехода не меняются. Отметим, что определенная по данным прецизионных дилатометрических измерений в работе [31] концентрационная зависимость $P_{SC}^2(x)$, а также значения таких параметров как сегнетостабильность и размытие ФП [1] обнаруживают даже некоторый спад для небольших значений (~ 10 мол. %) концентрации $PbTiO_3$. Как уже было отмечено выше, обнаруженные характерные аномалии в концентрационных зависимостях параметров СЭТР системы $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ при концентрации второго компонента $x < 10$ мол. % связываются с особенностями динамики кристаллической решетки и некоторым отличием механизма спонтанной поляризации в $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, которое обусловлено различной величиной вкладов так называемых колебаний типа Слейтера и типа Ласта в мягкую сегнетоэлектрическую моду каждого из этих веществ. Тем самым наши данные еще раз на микроскопическом уровне подтверждают выводы работы [1] о неправомочности представления о простой связи вида $T_K = const \cdot P_{SC}^2$, которое выдвигалось в работе Абрахамса, Курца и Джамиессона [32].

Сложный характер микроскопического взаимодействия структурных элементов в СЭТР $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ дополнительно подтверждается также экспериментальными данными, представленными на рис. 6-8, на которых также наблюдаются характерные аномалии при небольших концентрациях титаната свинца. Отметим также особенности, обнаруженные при исследовании выполнимости правила Вегарда для указанной системы СЭТР [33].)

Причину указанных "аномальных" свойств СЭТР $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ по-видимому, следует искать в особенностях динамики кристаллической решетки титаната свинца, проявляющихся в целом ряде экспериментально наблюдаемых отличительных особенностей.

Во-первых, аномально большие значения энтропии перехода ($\Delta S = 2,05$ кал/мол град по сравнению с значениями 0,12 и 0,32 для $BaTiO_3$ и $KNbO_3$, соответственно), по мнению автора работы [29], указывают на существенно больший ангармонизм $PbTiO_3$ по сравнению с другими сегнетоэлектриками типа смещения, требующий учета в выше рассмотренных теоретических представлениях следующих членов разложения гамильтониана по параметру ангармоничности.

Тем самым не вызывает удивления несоответствие экспериментальных данных монотонному характеру зависимости $\rho_{sc}^2(x)$, предсказанному теорией [29], основанной в данном случае на слишком грубом приближении.

Во-вторых, следует указать на связь, существующую между аномальной малостью параметра Грюнайзена γ в кубической фазе [1] ($\gamma < 1$) и отрицательностью коэффициента термического расширения ($\alpha < 0$) в широком температурном интервале в тетрагональной фазе у СЭТР с большим содержанием $PbTiO_3$ [15, 34]. Параметр Грюнайзена определяется соотношением $\gamma = \alpha V / c_v \beta$. Эффекты такого рода, как это показано для кристалла германия (Виненшток [35] и Оскотский [36]), свидетельствует об особенностях фононного спектра в области низких частот поперечных акустических колебаний. Отметим, что по данным Ширане и др. [37] в $PbTiO_3$ действительно наблюдается существенное взаимодействие мягкой оптической ветви колебаний с поперечной акустической.

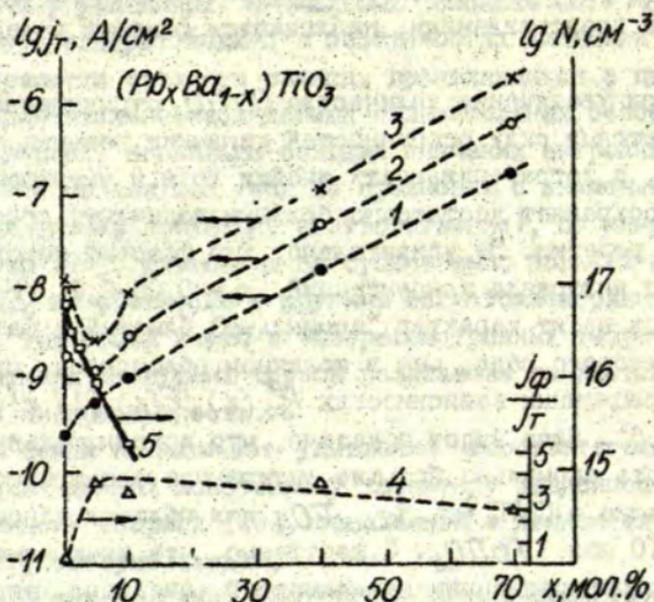
В свете вышеизложенного попытаемся предложить качественную картину изменения характера ФП и связанных с ним физических параметров при постепенной замене ионов Pb^{2+} ионами Ba^{2+} в $PbTiO_3$. Ввиду взаимодействия критических оптических колебаний с акустическими для чистого $PbTiO_3$, несмотря на значительную тетрагональность, частично компенсируется свойство, суть которого выражается понятиями "напряженность" [38, 39], "захватывание кислородного октаэдра" [40], "за-

жатию" [79], тем самым, согласно рассмотренным выше теоретическим представлениям, наблюдается фазовый переход первого рода.

При увеличении количества $BaTiO_3$ стрикционная связь уменьшается (в силу особенностей динамики решетки чистого $BaTiO_3$), а тетрагональность ячейки хотя и уменьшается, но все же сохраняет достаточно большую величину, способствуя зажатию решетки. Не удивительно, что фазовый переход для некоторого интервала концентраций $x = 0,05-0,2$ титаната свинца носит характер "аномально" близкий к фазовому переходу второго рода, чем в конечном объясняются минимумы в концентрационных зависимостях $P_{Sr}^e(x)$, $\xi(x)$ [1] и $(\frac{r_{11}}{r_{12}} + 2)(x)$ (см. рис. 6). Ниже будет показано, что дополнительную роль могут играть аномально большие внутренние электрические поля, возникающие в СЭТР $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ для области концентраций $x = 5-10$ мол. % $PbTiO_3$. Существенно, что указанные особенности концентрационных зависимостей, очевидно, определяются двумя факторами: 1) величиной стрикционного взаимодействия различных ветвей колебания каждого компонента, зависящих от динамических характеристик решетки и 2) степенью изменения величины спонтанной стрикции в зависимости от концентрации вводимого компонента. При быстром уменьшении тетрагональности $(\frac{c}{a} - 1)_x(x)$ эффект увеличения степени зажатия не успевает проявиться. Этим объясняется отсутствие вышеупомянутых аномалий в системе $Pb_xSr_{1-x}TiO_3$ [1, 15], где из-за малого значения ионного радиуса Sr^{2+} тетрагональность быстро падает с увеличением молярной доли $SrTiO_3$.

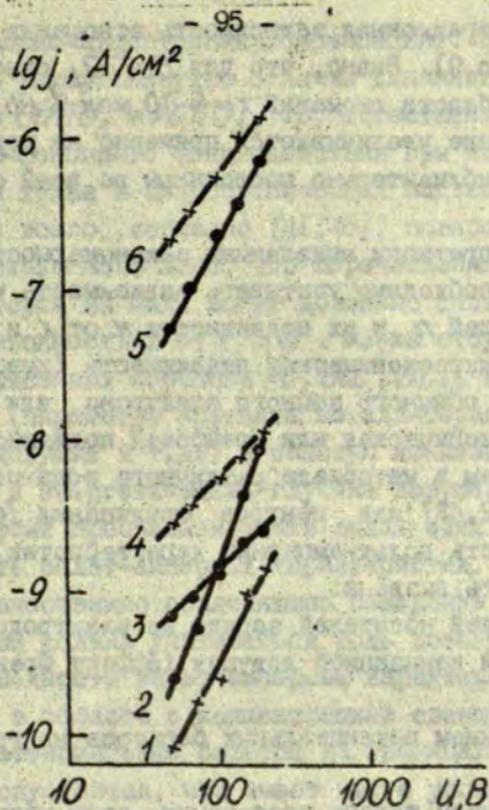
Концентрационная и полевая зависимость темнового тока

На рис. 9 представлены концентрационные зависимости темнового тока j_T при $U = 50$ В (кривая 1), $U = 100$ В (кривая 2) и $U = 200$ В (кривая 3). При $x < 10$ мол. % $PbTiO_3$ в системе $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ обнаруживается аномалия на зависи-



Р и с. 9. Концентрационные зависимости темнового тока j_T (кривые 1, 2 и 3 соответственно при $U = 50, 100$ и 200 В), отношения фото- и темнового тока j_ϕ/j_T при $U = 50$ В (кривая 4) и концентрации F^{3+} -центров N (кривая 5). Данные на кривых 1, 2, 3 и 4 при 20°C , а на кривой 5 - при 196°C .

мостях $j_T(x)$. Характер аномалии зависит от напряжения. При малых напряжениях аномалия слабо выражена и с повышением напряжения выявляется четкий минимум, который становится все глубже. С увеличением напряжения "глубина" этого минимума для некоторых технологических партий образцов и при достаточно высоких напряжениях достигает почти два порядка. На рис. 10 приведены вольт-амперные характеристики темного и фототока j_ϕ при различных x . Характерно, что вольт-амперные характеристики при $x = 5$ мол. % $PbTiO_3$, т.е. в области аномалии структурных параметров линейны (описываются законом Ома), а за пределами этой области, например, при $x = 0$ и 70 мол. % сверхлинейны (см. рис. 10). Необходимо,



Р и с. 10. Вольт-амперные характеристики темного тока j_T и фототока j_Φ для трех составов системы $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$.
 $T = 20^\circ C$, $\lambda = 400$ нм, интенсивность света $F \approx 0,1$ Вт/см².
 Кривые 1 и 2 - $x = 0$ мол.%, 3 и 4 - $x = 5$ мол.%, 5 и 6 - $x = 70$ мол.% $PbTiO_3$. -x-x- - фототок j_Φ , -o-o- - темный ток j_T .

однако, заметить, что фототок из-за непрозрачности образцов (сильное светорассеяние) характеризует свойства не всего образца, а только некоторого его поверхностного слоя. В то же время сходство вольт-амперных характеристик фото- и темного токов (j_T характеризует объемные свойства) дает повод предположить, что процесс переноса, по крайней мере механизм рассеяния, как темновых, так и фотоносителей одинаков и в объеме, и в приповерхностном слое. Другой характерной особенностью электропроводности системы $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$

является концентрационная зависимость отношения j_p/j_T (кривая 4 на рис. 9). Видно, что для $BaTiO_3$ отношение минимально, в области аномалий $x \approx 5-10$ мол.% $PbTiO_3$ рассматриваемое отношение увеличивается примерно на порядок, а затем остается приблизительно постоянным во всей области концентраций.

При интерпретации выявленных закономерностей $j_T(x)$ и $j_T(U)_{x=const}$ необходимо учитывать зависимость концентрации темновых носителей n и их подвижности μ от x и U . При этом учитывается и микроскопическая подвижность (имеется в виду подвижность или обычного зонного электрона, или полярона [41]) и макроскопическая или дрейфовая подвижность, определяемая наличием в материале различного рода потенциальных барьеров [42, 43] или центров прилипания [44].

Нелинейность вольт-амперных характеристик в нашем случае может быть вызвана:

- 1) инжекцией носителей заряда из электродов [45];
- 2) полевой ионизацией ловушек (эффект Френкеля - Пуля [44]);
- 3) снижением потенциальных барьеров на границах кристаллитов [42];
- 4) понижением порога протекания, если материал является легированным и компенсированным [43].

Относительно концентрационной зависимости $j_T(x)$, т.е. $n_T(x)$ и $\mu(x)$, необходимо учитывать, что, во-первых, образцы $BaTiO_3$ без специально введенных примесей в зависимости от технологических факторов могут обладать и n -проводимостью и p -проводимостью [47]. Следовательно, концентрационная зависимость темновых носителей заряда $n_T(x)$ в системе $Pb_x Ba_{1-x} TiO_3$ может иметь следующие особенности. В случае p -проводимости исходного $BaTiO_3$ зависимость $n_T(x) \approx p(x)$ будет возрастающей функцией x . Если же $BaTiO_3$ обладает n -проводимостью, то при $x < x_{крит}$ эта проводимость будет определяться зависимостью $n_T(x) \approx n(x)$, убывающей с ростом x , а при $x < x_{крит}$ - зависимостью $n_T(x) \approx p(x)$, возрастающей с ростом x ($x_{крит}$ - концентрация $PbTiO_3$, при которой имеет мес-

то полная донорно-акцепторная компенсация). Во-вторых, если имеют место вышеупомянутые отличия динамики кристаллической решетки $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, то, естественно, из-за изменения электрон-фононного взаимодействия при изменении χ может меняться также и микроскопическая подвижность носителей (вероятнее всего, согласно [41, 48], поляронов малого радиуса). Из сказанного ясно, что перечисленные факторы (все или некоторые из них) могут довольно сложным образом определять зависимости j от χ и U . Из-за отсутствия данных о тех характеристиках образцов $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$, которые определяют инжекцию (параметры контакта металл-образец, глубина, концентрация ловушек и т.д.) и полевою ионизацию ловушек (концентрация и энергетическая глубина ловушек) мы не можем в настоящее время проанализировать вклад этих механизмов в сверхлинейность вольт-амперных характеристик. Мы предлагаем две модели, качественно объясняющие поведение $j_T(\chi)$ и $j_T(U)$. В первой модели должна учитываться роль потенциальных барьеров в сверхлинейности вольт-амперных характеристик. Предполагается, что в области с концентрацией свинца $\chi \approx 5$ мол.% отсутствуют потенциальные барьеры на границах кристаллитов; кроме того, допускается, что имеет место упомянутая концентрационная зависимость носителей заряда системы $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ ("исходный" $BaTiO_3$ характеризуется n -проводимостью, причем $\chi_{крит} \approx 5$ мол.% $PbTiO_3$, а μ от χ зависит слабо). Легко видеть, что такая модель может качественно объяснить концентрационные и полевые зависимости j . Предположение об отсутствии потенциальных барьеров на границах кристаллитов в твердом растворе с концентрацией $PbTiO_3 \sim 5$ мол.%, в некоторой степени подтверждается данными анализа микроструктуры (см. соответствующий подраздел). Эксперименты по определению концентрационной зависимости знака и подвижности носителей заряда предполагается провести нами в будущем, и это, возможно, даст более веские аргументы, подтверждающие сделанные предположения.

В рамках второй модели особенности $j_T(\chi)$ и $j_T(U)$ объясняются при предположении существования потенциальных барьеров как на границах кристаллитов, так и потенциальных барье-

ров внутри кристаллита, обусловленных неравномерным распределением заряженных донорных и акцепторных центров. Действительно, если при концентрации $\chi = 5-10$ мол. % титаната свинца имеет место высокая степень акцепторно-донорной компенсации, то при указанных концентрациях материал можно рассматривать как легированный и сильно компенсированный [4], в котором образуется крупномасштабный потенциальный рельеф; высота барьеров ($\varphi_{кпр}$) при этом может достигнуть ширины запрещенной зоны. В этом случае, в отличие от первой модели, концентрационная зависимость высоты потенциального барьера на границах кристаллитов $\varphi_{гк}$ не играет существенной роли, однако ясно, что в любом случае $\varphi_{гк} \leq E_g$, где E_g - ширина запрещенной зоны. Существенным допущением данной модели является концентрационная зависимость соотношения величин $\varphi_{гк}$ и $\varphi_{кпр}$. Если $\chi = \chi_{крит}$, то $\varphi_{кпр} = eE_g \geq \varphi_{гк}$, а если $\chi \neq \chi_{крит}$, то $\varphi_{гк} > \varphi_{кпр}$. Важно, что количество потенциальных барьеров в межэлектродном зазоре в направлении электрического поля, обусловленных межкристаллитными границами, меньше, чем этих барьеров, обусловленных крупномасштабным потенциальным рельефом ($N_{кпр}$). Следовательно, из общих соображений о распределении электрического поля в межэлектродном зазоре, а также из [4,42] следует, что нелинейность вольт-амперных характеристик, обусловленная потенциальными барьерами на границах кристаллитов, должна проявиться в более слабых полях, по сравнению с нелинейностью, обусловленной крупномасштабным потенциальным рельефом. Привлечение вышерассмотренных соображений позволяет качественно объяснить особенности вольт-амперных характеристик темнового тока в $Pb_{1-x}Ba_xTiO_3$. Однако из совокупностей имеющихся в настоящее время экспериментальных результатов нельзя сделать вывод о предпочтительности той или иной модели.

Присутствие крупномасштабного потенциального барьера в сегнетоэлектрическом материале может весьма разнообразно влиять также на сегнетоэлектрические, диэлектрические и другие свойства. Эти явления пока не изучены. (Имеются лишь первые теоретические и экспериментальные работы в этом на-

правлении [4,49,50], в которых дана модель аномальной фото-э.д.с. и рассмотрены некоторые особенности фазового перехода в легированном и сильно компенсированном сегнетозлектрике.) Однако ясно, что если при $x \approx 5-10$ мол. % $PbTiO_3$ в твердых растворах $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ имеет место крупномасштабный потенциальный барьер, а при $x < 5$ и $x > 10$ мол. % амплитуда барьера уменьшается (могут меняться другие параметры сегнетозлектрика например, масштаб или так называемая высота уровня протекания), то при $x \approx 5-10$ мол. % свинца можно вполне ожидать аномального поведения физических параметров твердого раствора; например, уменьшение спонтанной поляризации (см. рис. I).

Особенности фотопроводимости

Похожие вольт-амперные характеристики j_T и j_Φ , вероятно, свидетельствуют о том, что дрейф темновых и фотоносителей определяется одним и тем же механизмом рассеяния, вероятнее всего, наличием потенциальных барьеров на границах кристаллитов и наличием крупномасштабного потенциально-го рельефа.

Для объяснения же зависимости $j_\Phi/j_T(x)$, вероятно, следует учитывать также концентрационную зависимость окраски образцов системы $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$. Правда, из-за сильного светорассеяния, следовательно, большой оптической плотности, определить концентрационную зависимость коэффициента поглощения не удалось. Однако изменение окраски с изменением x можно отчетливо наблюдать визуально. Керамика $BaTiO_3$ имеет серовато-желтоватый, образцы с $x \approx 5$ мол. % $PbTiO_3$ светло-желтый, а образцы при $x > 10$ мол. % серо-коричневый оттенок. Поэтому при одном и том же количестве падающих на образцы фотонов для различных x величины коэффициента поглощения, светорассеяние (следовательно и эффективный квантовый выход) отличаются, вследствие этого меняется также зависимость j_Φ от x .

Данные о микроструктуре

Керамика чистого $BaTiO_3$ и $Pb_{0,01}Ba_{0,99}TiO_3$ в основном состоит из больших зерен размером порядка 25 мкм с четко выраженной доменной структурой. С добавлением свинца появляются более мелкие зерна размером от 2 до 4 мкм, в которых при использовании нашей методики доменная структура визуаль-но не наблюдается.

У керамики состава $Pb_{0,05}Ba_{0,95}TiO_3$ большие зерна плохо выявляются, доменный рисунок слабо выражен, наблюдаются маленькие зерна (2-4 мкм) без доменного рисунка.

В керамике $Pb_{0,1}Ba_{0,9}TiO_3$ маленькие зерна в среднем увеличиваются до размеров 2-6 мкм, наблюдаются также зерна среднего размера (10-15 мкм) и большого размера (23-27 мкм). При еще большем увеличении содержания свинца средний размер зерен уменьшается до 7-11 мкм для $Pb_{0,4}Ba_{0,6}TiO_3$ и до 4-7 мкм в случае $Pb_{0,7}Ba_{0,3}TiO_3$. Таким образом, результаты исследования микроструктуры показывают, что в "критической" области концентрации, т.е. при $x \approx 5$ мол.% керамика отличается плохо выявляемыми границами зерен и слабо выраженной доменной структурой.

Результаты ЭПР-измерений

На рис.9 (кривая 5) представлена зависимость концентрации Fe^{3+} -центров от молярного количества титаната свинца x . Наблюдается резкое, но монотонное уменьшение концентрации Fe^{3+} с ростом x ; при $x > 10$ мол.% концентрация Fe^{3+} оказывается меньше чувствительности применяемой аппаратуры. Присутствие железа в твердом растворе $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ имеет характер случайной примеси, которая появляется в образцах в процессе их изготовления. Нейтронно-активационный анализ показывает, что наличие железа имеет место в исходных оксидах BaO , PbO , TiO_2 . Содержание железа в указанных оксидах колеблется в пределах от 10^{-4} до 10^{-3} мол.%, т.е. в

первом приближении можно считать, что $Fe(x) = Fe^{3+}(x) + Fe^{2+}(x) = const$, по крайней мере, для одной технологической партии системы $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$. Зависимости $Fe^{3+}(x)$, определенные для нескольких технологических партий $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$, не обнаруживают существенных различий. Можно указать на три возможных фактора, определяющих наблюдаемую зависимость $Fe^{3+}(x)$. Первый фактор может быть обусловлен вышерассмотренными особенностями концентрационной зависимости динамики решетки СЭТР $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$. Второй связан с возрастающей при увеличении x ролью восстановительных условий, увеличивающих вероятность процесса $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Третий фактор обусловлен возможным выделением железа на границах кристаллитов при увеличении x . Разделение рассмотренных факторов и влияние их приоритета требует более детального рассмотрения с привлечением дополнительных методик локального анализа.

З а к л ю ч е н и е

Таким образом, в результате комплексного исследования концентрационных зависимостей темновой и фотопроводимости, кристаллографических характеристик, сигнала ЭПР для Fe^{3+} -центра, а также анализа микроструктуры (размер и форма доменов и зерен керамики) сегнетоэлектрических твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ обнаружена немонотонная зависимость этих параметров от x с четко выявляемыми аномалиями в области концентраций 5-15 мол.% $PbTiO_3$. Качественное объяснение полученных частных экспериментальных результатов проведено нами выше. Рассматривая комплекс проведенных исследований с общих позиций, можно заключить, что аномальный характер физико-химических характеристик изученной системы СЭТР определяется и фундаментальными свойствами, в частности, различиями в динамике решетки чистых компонентов, величиной внутренних электрических полей, родом фазового перехода, и факторами, которые условно можно называть технологическими. Последние связаны с керамическим строением твердых растворов исследованной системы СЭТР. Имеется в виду зернистая струк-

тура, размер зерен и структура границ зерен и характер распределения заряженных примесей. Обнаруженный немонотонный характер концентрационных зависимостей количественных характеристик факторов второй группы, безусловно, является одной из важных причин аномального изменения ряда макроскопических свойств в рассматриваемой системе СЭТР, особенно полупроводниковых свойств. Однако первопричина аномалий концентрационных зависимостей физических параметров в системе твердых растворов $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$, равно как и самых технологических факторов, кроется на микроскопическом уровне, о чем свидетельствуют результаты анализа рентгеноструктурных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. Автореф. дис. на соискание уч. степ. докт. физ.-мат. наук. Тарту, 1975, 41 с.
2. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики - полупроводники. М., 1976. 408 с.
3. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики. М., 1979. 264 с.
4. Сандомирский В.Б., Халилов Ш.С., Ченский Е.В. Аномальная фото-в.д.с. в модели сильно легированного и компенсированного сегнетоэлектрика. - Физ. твердого тела, 1982, т.24, вып. II, с.3318-3325.
5. Шебанов Л.А. Рентгеноструктурное исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах системы $(Ba, Sr)TiO_3$. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1974, т.189, с.150-160.
6. Shirane G., Suzuki K. On the Transition in Barium - Lead Titanate. - J. Phys. Soc. Japan, 1951, vol.6, N 4, p.274-279.
7. Suzuki K. On the Phase Transition in Barium-Lead Titanate. - J. Phys. Soc. Japan, 1951, vol.6, N 5, p.340-344.

8. Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С., Соловьев С.П., Безус Е.В., Иванова В.В., Федулов С.А., Капшев А.Г. Кристаллохимические исследования веществ со структурой типа перовскита, обладающих особыми диэлектрическими свойствами. - Кристаллография, 1960, т.5, вып.4, с.520-525.

9. Веневцев Ю.Н., Бондаренко В.С., Жданов Г.С., Чкалов В.В., Стенбер Н.Г. Аномальные изменения периодов решетки, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств твердых растворов. - Кристаллография, 1961, т.6, вып.3, с.375-380.

10. Капшев А.Г., Веневцев Ю.Н. Рентгенографическое исследование характера изменения периода элементарной ячейки твердых растворов (*Ba, Pb*)TiO₃ в параэлектрической области в зависимости от состава. - Кристаллография, 1963, т.8, вып.2, с.269-270.

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

12. Ikeda T., Inoue K., Nakase A. Pressure Dependence of the Lattice Parameters and the Electrostriction of the Ferroelectric Perovskite PbTiO₃. - Rev.Phys.Chem.Jap. (Spec.issue), 1975, p.236-239.

13. Верещагин Л.Ф. Рентгеноструктурные исследования вещества при высоких давлениях. - В кн.: Сперсон К. Физика высоких давлений. Приложение. М., 1963, с.348-357.

14. Joho P. Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten und der Ausdehnungskoeffizienten von Bariumtitanat. - Z.Kristallogr., 1964, Bd.120, S.329-341.

15. Шебанов Л.А. Рентгенографические исследования тетрагонально-кубического фазового перехода в твердых растворах (*Pb, Sr*)TiO₃. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.235, с.145-156.

16. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1937, т.7, вып.1, с.19-22.

17. Devonshire A.F. Theory of Barium Titanate. Part.I. - Phil.Mag., 1949, vol.4C, N 309, p.1040-1063.

18. Devonshire A.F. Theory of Barium Titanate. Part 2. - Phil.Mag., 1951, vol:42, N 333, p.1065-1079.

19. Devonshire A.F. Theory of Ferroelectrics. - Adv. Phys., 1954, vol.3, N 10, p.85-130.

20. Гинзбург В.Н. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопической теории сегнетоэлектриков. - Физ.твёрдого тела, 1960, т.2, № 9, с.2031-2043.

21. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$. - Рига, 1971. 227 с.

22. Ролов Б.Н., Дркевич В.Э. Термодинамика фазовых переходов в сегнетоактивных твердых растворах. - Рига, 1978. 216 с.

23. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, 1972. 311 с.

24. Андерсен П. Качественные соображения относительно статистики фазового перехода в сегнетоэлектриках типа $BaTiO_3$. - В кн.: Физика диэлектриков, М., 1960, с.290-296.

25. Cochran W. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity. - Phys.Rev.Lett., 1959, vol.3, № 9, p.412-414.

26. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1975. 398 с.

27. Кристофель Н.Н., Консин П.П. Теория выбронных фазовых переходов в широкощелевых сегнетоэлектриках. - Физ.твёрдого тела, 1971, т.13, № 9, с.2513-2520.

28. Берсукер И.В., Вехтер В.Г. Межзонное взаимодействие и спонтанная поляризация кристаллических решеток. - Физ.твёрдого тела, 1967, т.9, вып.9, с.2652-2660.

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

30. Ларкин А.И., Пикин С.А. О фазовых переходах первого рода, близких ко второму. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1969, т.56, с.1664-1674.

31. Фрицберг В.Я., Борман К.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1974, т.189, с.99-146.

32. Abrahams S.C., Kurtz S.K., Jamieson P.B. Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics. - Phys.Rev., 1968, vol.172, № 2, p.551-553.

33. Шебанов Л.А., Фрицберг В.Я., Фреймане М.К. Исследование выполнимости правила Вегарда в некоторых сегнетоэлектрических твердых растворах на основе $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$. - Физ.твёрдого тела, 1981, т.23, вып.3, с.657-663.

34. Shirane G., Hoshino S., Suzuki K. X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate. - J.Phys.Soc.Japan, 1951, vol.5, p.453-455.
35. Bienenstock A. A Calculation of the Thermal Expansion of Germanium. - Phil.Mag., 1964, vol.9, N 101, p.755-766.
36. Оскотский В.С. Об отрицательном коэффициенте теплового расширения в германии. - Физ.твёрдого тела, 1964, т.6, вып.5, с.1294-1302.
37. Shirane G., Axe J., Marada J., Remeika J.P. Soft Ferroelectric Modes in Lead Titanate. - Phys.Rev., 1970, vol.B2, N 1, p.155-159.
38. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетозлектричество. М., 1972. 248 с.
39. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетозлектриков. М., 1973. 327 с.
40. Фрицберг В.Я., Звиргэд Д.А., Шебанов Л.А. Спонтанный электрооптический эффект в твердых растворах со структурой перовскита. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1975, т.39, № 6, с.1296-1301.
41. Фирсов Д.А. Полярны малого радиуса. Явления переноса. - В кн.: Полярны. М., 1975, с.207-410.
42. Гольдман Е.Н., Гуляев И.Б., Ждан А.Г., Сандмирский В.Е. Полевые характеристики электропроводности полупроводниковых пленок, содержащих межгранульные барьеры. - Физ.и техн.покупров., 1976, т.10, вып.11, с.2083-2093.
43. Шкловский Б.И. Перколяционная электропроводность в сильных электрических полях. - Физ.твёрдого тела, 1979, т.13, вып.1, с.93-97.
44. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974. 471 с.
45. Ламперт М., Марк М. Инжекционные тски в твердых телах. М., 1973. 416 с.
46. Прокспало О.И. Электропроводность титаната бария и изменение ее модификаторами. - В кн.: Титанат бария. Ростов-на-Дону, 1971, с.164-191.
47. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974. 287 с.
48. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. М., 1974. 295 с.

49. Димза В.И., Крумиль А.Э. Механизм электропроводности в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ. - Автометрия, 1981, т.5, с.14-19.

50. Халилов Ш.С. Электрические и фотоэлектрические явления в неоднородно легированных сегнетоэлектриках. Автореф. дис. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук, М., 1983. 16 с.

Статья поступила 27 января 1984 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАДИАЦИИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕГНЕТОКЕРАМИК ЦТСЛ, СНС И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Ba, Sr)TiO_3$ А.Н.Рубулис, А.Р.Штернберг, Г.Ж.Гринвалд, А.Э.Капениекс,
У.А.Улманис^{*}, С.С.Диндун^{*}

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

^{*} Институт физики АН Латвийской ССР

Изучение механизма изменения кристаллической структуры и физико-химических свойств материала под воздействием радиации с целью направленного изменения параметров вещества (поиска радиационно-стойких и радиационно-чувствительных материалов) является одной из важных задач физики твердого тела в целом и физики сегнетоэлектричества в частности (напр., [1], с. 4-23). Создаваемые радиацией дефекты могут изменить стабильность решетки и привести к взаимодействию с дефектами, уже существующими в исследуемом материале до радиационной обработки. Последнее свойство в особенности имеет место в сегнетоэлектриках с выраженной неупорядоченностью структуры (в сегнетоэлектриках с сильно размытым фазовым переходом). Классическим модельным материалом таких сегнетоэлектриков является магноисобат свинца $(PbTi)$, а в последнее время также прозрачная сегнетокерамика цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном (ЦТСЛ) - ЦТСЛ $x/y/z-y$ $(La/Zr/Ti)$. Сильно дефектная структура ЦТСЛ (вакансии в подрешетках A и B перовскитовой структуры с концентрацией порядка 10^{21} см⁻³, кислородные вакансии, возможность внедрения ионов лантана в подрешетку B) предопределяет существование локальных диполей при температуре, намного превышающей (около 100 и более градусов) температуру максимума диэлектрической проницаемости T_M , и обуславливает сильное размытие фазового перехода в керамике [2,3].

Интересно отметить, что и в плане целенаправленного получения на основе керамики ЦТСЛ материалов с улучшенными свойствами, используя радиационные методы, достигнуты определенные успехи. Пирси и Ленду [4] при помощи ионной имплантации (Ar, He, Ne), а также дополнительной диффузии алюминия удалось повысить чувствительность фотосегнетоэлектрического эффекта на четыре порядка (до ~ 10 мкДж/см²).

Целью проведенных нами экспериментов, являющихся продолжением описанных в работе [5] исследований, ставилось изучение влияния ионизирующего излучения различного типа на физические свойства сегнетокерамических материалов с различной степенью упорядоченности структуры.

Для исследования были выбраны (приводятся в порядке уменьшения степени упорядоченности структуры):

- твердые растворы $(Ba_{\chi}^{2+} Sr_{1-\chi}^{2+})TiO_3$, где $\chi = 0,3-0,6$;
- прозрачная сегнетокерамика скандата-ниобата свинца (СНС) [3] $Pb(Sc_{0,5}^{3+} Nb_{0,5}^{3+})O_3$;
- прозрачная сегнетокерамика ЦТСЛ $\chi/65/35$, где $\chi = 4-10$ ат. % лантана, и ЦТСЛ 8,4/70/30, характеризующаяся некоторыми признаками антисегнетоэлектрического состояния (напр., закатиом петли диэлектрического гистерезиса).

Образцы твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ были получены по традиционной керамической технологии - методом термохимической реакции в твердой фазе, а керамика СНС и ЦТСЛ - методом горячего прессования.

Образцы подвергались:

- гамма-облучению в радиационном контуре при температуре 45-50 °С: мощность дозы 1050 Р/с, средняя энергия излучения $\approx 1,15$ МэВ, доза облучения до $3 \cdot 10^9$ рад;
- воздействию электронного потока: энергия $\approx 4,5$ МэВ, доза до 10^{18} эл/см²;
- прямому облучению в горизонтальном канале ядерного реактора ИРТ, энергия нейтронов $\geq 0,1$ МэВ; доза до 10^{18} н/см².

Проведенные нами исследования включали:

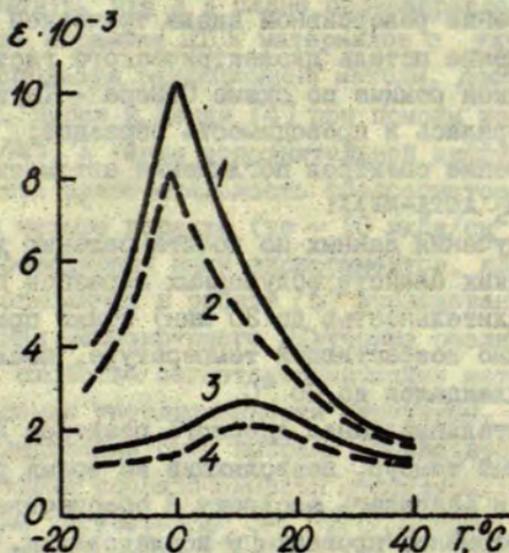
- измерение диэлектрической проницаемости ϵ и потерь $tg\delta$ при частотах $10^2, 10^3, 10^6$ Гц;

- измерение реверсивной диэлектрической нелинейности;
- получение петель диэлектрического гистерезиса в квазистатическом режиме по схеме Сойера - Тауэра; по той же схеме измерялась и проводимость образцов;
- измерение спектров поглощения автоматическим спектрофотометром АСТА-МVII.

Для получения данных по восстановлению диэлектрических и оптических свойств облученных образцов проводился изохронный (длительностью до 30 мин) отжиг при соответствующей, постепенно возрастающей температуре, после чего образец быстро охлаждался до 20 °С.

Горизонтальный канал ядерного реактора ИРТ имеет на выходе защитный тамбур, позволяющий во время работы реактора открывать и закрывать заслонку и обеспечивающий таким образом непрерывное проведение исследования. Канал оборудован механическим транспортным устройством, что дает возможность изменять расстояние между образцом и активной зоной. Во время эксперимента, описанного в настоящей статье, образцы сначала подвергались облучению, затем их выносили из активной зоны канала и при 20 °С измеряли ϵ , $\text{tg}\delta$, петли гистерезиса, электропроводность, после этого же образцы снова погружали в активную зону канала и облучали их повышенной дозой. Плотность потока нейтронов менялась от $1,8 \cdot 10^{11}$ н/см².с до $2,4 \cdot 10^{12}$ н/см².с. Температура образцов во время измерений и облучения контролировалась термомпарой. (При максимальной использованной плотности потока температура образцов не превышала 85 °С.)

Зависимости $\epsilon(T)$ и температурные зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости до и после гамма-облучения для одного из твердых растворов ряда $\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x} \text{TiO}_3$ (при $x = 0,6$) приводятся на рис. I. Значения ϵ уменьшаются, и имеет место незначительный сдвиг T_M в сторону низких температур (аналогичное изменение обнаружено для монокристаллов ТТС), однако коэффициент управляемости $\kappa = \epsilon/\epsilon_E$ в параэлектрической фазе практически не меняется.

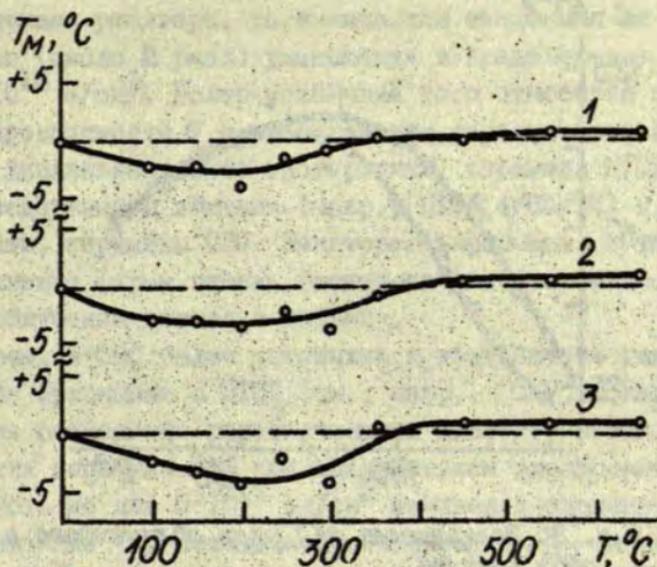


Р и с. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и реверсивной диэлектрической проницаемости ϵ_r до (кривые 1 и 3) и после (кривые 2 и 4) гамма-облучения (доза 10^9 рад) для сегнетокерамического твердого раствора $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$.

$E = 0$ (кривые 1 и 2); $E = 20$ кВ/см (кривые 3 и 4);
 $f = 1$ МГц.

В процессе изохронного отжига установлено, что значения ϵ_{max} для керамики $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ проходят через минимум. Возможно, это определяется некоторым разупорядочением дефектов в начальной стадии отжига. Ход кривых на рис.2, в свою очередь, можно объяснить на основе геометрических соображений (отношения эффективных радиусов ионов в подрешетке А перовскитовой структуры).

Для прозрачных сегнетокерамик ЦТСЛ (см., напр., экспериментальные кривые для состава ЦТСЛ 8/65/35 на рис.3) и СНС (рис.4) уменьшение диэлектрической проницаемости и расширение максимума $\epsilon(T)$ сопровождается сдвигом T_N в сторону

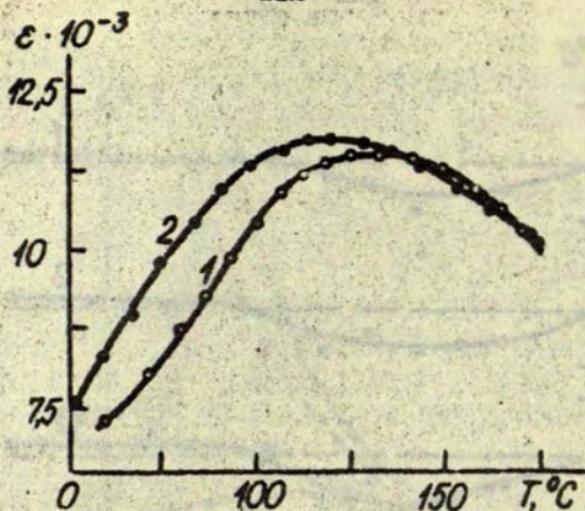


Р и с. 2. Зависимость T_M от температуры изохронного отжига для составов керамики ряда $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$.

Доза облучения 10^9 рад. Кривая 1 - для $x = 0,3$; 2 - для $x = 0,5$; 3 - для $x = 0,6$.

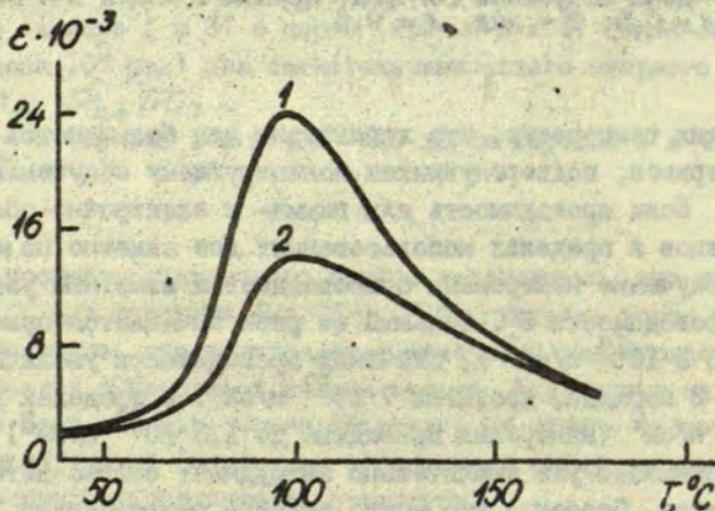
высоких температур, что характерно для большинства сегнетоэлектриков, подвергнувшихся ионизирующему облучению.

Если проводимость для гамма- и электронно-облученных образцов в пределах использованных доз заметно не меняется, то облучение нейтронами сопровождается заметным увеличением проводимости σ . Сильный ее рост начинается при дозах около $5 \cdot 10^{16}$ н/см² и, значения проводимости увеличиваются на 2-3 порядка, достигая $7 \cdot 10^{17}$ н/см². В пределах доз 10^{18} н/см² (измерения проведены до $1,3 \cdot 10^{18}$ н/см²) рост проводимости уже значительно затрудняет снятие петель гистерезиса. Особенно это можно сказать относительно "классической" керамики $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$. Если проследить изменение диэлектрической проницаемости при 20 °С для образцов керамики, облученной при постоянно нарастающих дозах в горизон-



Р и с. 3. Зависимость $\epsilon(T)$ для облученного электронами образца ЦТСН 8/65/35.

Толщина пластинки 250 мкм. Доза облучения 10^{17} эд/см², $f = 1$ кГц. Кривые 1 и 2 - соответственно первый и второй циклы нагрева.



Р и с. 4. Зависимости $\epsilon(T)$ до (кривая 1) и после (кривая 2) гамма-облучения сегнетокерамики СНС.

Доза - 10^9 рад. $f = 1$ кГц.

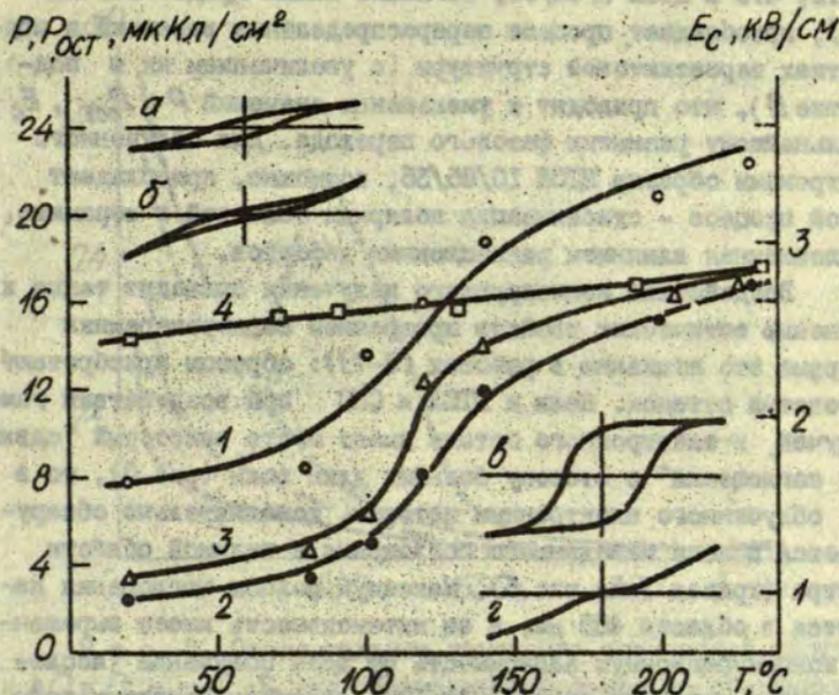
тальном канале реактора, то выясняется тенденция ее значительного (около 2 раза) уменьшения в пределах доз от 10^{17} до 10^{18} н/см². Более устойчива (это относится и к изменению проводимости σ и к сохранению первоначальной формы петли диэлектрического гистерезиса) керамика ЦТСЛ с меньшим содержанием лантана (напр., ЦТСЛ 4/65/35) и, в особенности, керамика СНС. Некоторая информация о тенденциях изменения формы петель гистерезиса с ростом дозы нейтронного облучения дается в таблице.

Керамика СНС более устойчива к воздействию гамма-излучения по сравнению с ЦТСЛ (см., напр., [5-7]). Еще более стойкая по сохранению первоначальных диэлектрических характеристик керамика СНС под воздействием электронного потока. Вплоть до доз $5 \cdot 10^{17}$ эл/см² изменения значений полной поляризации P и остаточной поляризации $P_{ост}$ и коэрцитивной силы E_c весьма незначительны. Однако для ЦТСЛ 8/65/35 при тех же дозах облучения электронами (см. рис. 5) полная поляризация уменьшается примерно 2,5 раза (см. кривую отжига 1), остаточная поляризация примерно 5 раз (кривая 2) и коэрцитивная сила примерно 2,3 раза (кривая 3) по сравнению с исходным состоянием образца. Для ЦТСЛ 10/65/35 при тех же условиях поляризация уменьшается не столь значительно (кривая 4), однако в образцах, отожженных вплоть до температуры ≈ 150 °C все же имеют место остаточные явления. Для большей наглядности на рис. 5 схематически представлены петли диэлектрического гистерезиса облученных электронами (а, б) и отожженных (близких к исходным) образцов (в, г) керамики ЦТСЛ 8/65/35 (а, в) и ЦТСЛ 10/65/35 (б, г), соответственно. Очевидно, в случае керамики ЦТСЛ с большим содержанием лантана (≥ 6 ат.%) влияние радиационных дефектов нельзя объяснить, исходя из классических представлений об образовании в полярных диэлектриках внутренних смещающих полей, приводящих обычно к смещению петель гистерезиса, двойным петлям, увеличению коэрцитивной силы E_c (см., напр., [8]). Действие образовавшихся внутренних полей, однако, преобладает в керамике ЦТСЛ 4/65/35, облучен-

Т а б л и ц а

Характерные изменения петель диэлектрического гистерезиса для сегнетокерамик различного состава с увеличением дозы облучения нейтронами в горизонтальном канале реактора

Образец	Д о з а				
	$2 \cdot 10^{15}$ н/см ²	$2 \cdot 10^{16}$ н/см ²	10^{17} н/см ²	$3 \cdot 10^{17}$ н/см ²	10^{18} н/см ²
$Ba_x \cdot Sr_{1-x} \cdot TiO_3$ $x = 0,8$ $x = 0,6$ $x = 0,5$	небольшой рост	рост ϵ	овальные петли, рост ϵ	овальные петли, рост ϵ	сильно овальные петли, рост ϵ
ЦТСЛ $x/65/35$ $x = 10$ $x = 7$ $x = 4$	незначительные	небольшое расширение	расширение петли, рост ϵ	расширение петли	овальная петля
		незначительные	сужение петли, рост ϵ	сужение петли	овальная петля
	униполярность	сильная униполярность	нельзя переключить	нельзя переключить	нельзя переключить
ЦТСЛ 8,4/70/30	антисегнетоэп. подобная	сглаживание петли	рост ϵ , дальнейшее сглаживание	практически гладкая узкая петля	-
СНС	незначительные	незначительные	небольшой рост ϵ , рас- ширение петли	небольшой рост ϵ , рас- ширение петли	рост ϵ , рас- ширение петли



Р и с. 5. Изменение полной поляризации (кривые 1 и 4), остаточной поляризации (кривая 2), коэрцитивной силы (кривая 3) для облученной электронами (доза $5 \cdot 10^{17}$ эд/см²) сегнетокерамики ЦТСЛ 8/65/35 (кривые 1, 2 и 3) и ЦТСЛ 10/65/35 (кривая 4) в зависимости от температуры изохронного отжига (длительность 30 мин).

Температура измерения 20°C ; толщина образцов 300 мкм. Приводится схематическое изображение петель диэлектрического гистерезиса для облученных (а, б) и отожженных (в, г) образцов ЦТСЛ 8/65/35 (а, в) и ЦТСЛ 10/65/35 (б, г), соответственно.

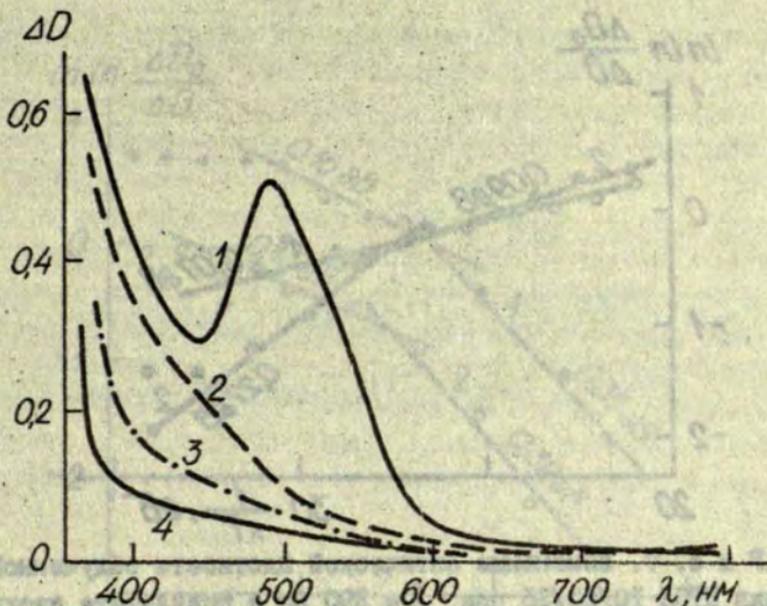
ной нейтронами (см. табл.), обуславливая униполярность и невозможность переключения облученных образцов. В ЦТСЛ 8/65/35 и ЦТСЛ 10/65/35 наиболее вероятно наличие взаимодействия радиационных дефектов с уже до этого сильно дефектной структурой исходного материала, что в результате приводит к локальным изменениям поляризации в образцах. Можно предло-

ложить, что в ЦТСЛ 8/65/35, согласно нашим представлениям [5-7], преобладает процесс перераспределения вакансий в под-решетках перовскитовой структуры (с увеличением их в под-решетке В), что приводит к уменьшению значений ρ , $\rho_{ост}$, E_c и дальнейшему размытию фазового перехода. Для облученного электронами образца ЦТСЛ 10/65/35, возможно, преобладает другой процесс - стабилизация полярных областей в керамике, обусловленная влиянием радиационных дефектов.

Воздействие ионизирующего излучения приводит также к изменению оптических свойств прозрачной сегнетокерамики (эперные это показано в работах [5-7]): образцы приобретают желтоватый оттенок. Если в ЦТСЛ и СНС при воздействии гамма-лучей и электронного потока имеет место некоторый "сдвиг края поглощения" в сторону больших длин волн (рис.6), то в СНС, облученного электронным потоком, дополнительно обнаруживается полоса наведенного поглощения в видимой области спектра (кривая I на рис.6). Максимум полосы поглощения находится в области 485 нм, а ее интенсивность имеет выраженную концентрационную зависимость от дозы облучения (исследовалось в пределах от 10^{17} до 10^{18} эд/см²). Полоса устойчива при нагревании образцов до ~200 °С (для дозы $6 \cdot 10^{17}$ эд/см²). В области этой же температуры исчезает "сдвиг края поглощения" гамма-облученной (доза до $1,5 \cdot 10^9$ рад) керамики СНС, однако для облученных электронами керамик СНС и ЦТСЛ (доза до $6 \cdot 10^{17}$ эд/см²) и гамма-облученной керамики ЦТСЛ этот "сдвиг" более устойчив: первоначальные оптические свойства восстанавливаются лишь при температуре выше 300 °С.

С целью изучения механизма радиационного окрашивания керамики применялся изохронный отжиг образцов, сопровождающийся измерениями оптической плотности (параллельно с облученной керамикой отжигался также опорный образец). Если предположить наличие только одного механизма релаксации по реакции первого порядка, то скорость отжига наведенного радиацией поглощения во времени t при температуре T определяется выражением [9]

$$\frac{d\Delta D}{dt} = -A_1 \Delta D(t) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$



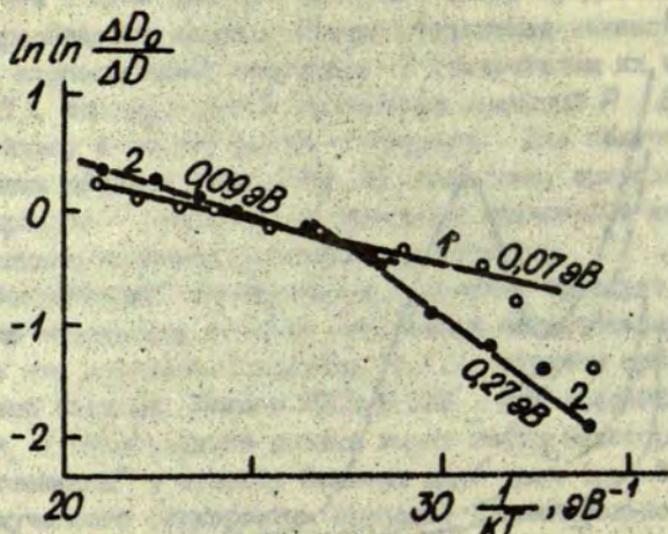
Р и с. 6. Относительное изменение оптической плотности $\Delta D = D_{обл} - D_{необл}$ для облученных образцов по сравнению с исходными.

Кривые 1 и 4 - для керамики СНС, облученной электронами (доза $6 \cdot 10^{17}$ эл/см) и гамма-лучами ($1,5 \cdot 10^9$ рад), соответственно; 2 и 3 - для керамики ЦТСЛ 10/65/35, облученной электронами ($6 \cdot 10^{17}$ эл/см) и гамма-лучами ($3 \cdot 10^9$ рад), соответственно. Толщина пластинок 300 мкм. Температура измерения 20 °С.

где K - постоянная Больцмана, A_1 - постоянная, E_a - энергия активации термического обесцвечивания. После интегрирования и логарифмирования выражения (1) получаем

$$\ln\left(-\ln \frac{\Delta D}{\Delta D_0}\right) = \ln(A_1 t) - \frac{E_a}{KT} \quad (2)$$

Построив экспериментальные зависимости $\ln(-\ln(\Delta D_0/\Delta D)) = f(1/KT)$, можно определить численные значения E_a (даются при соответ-

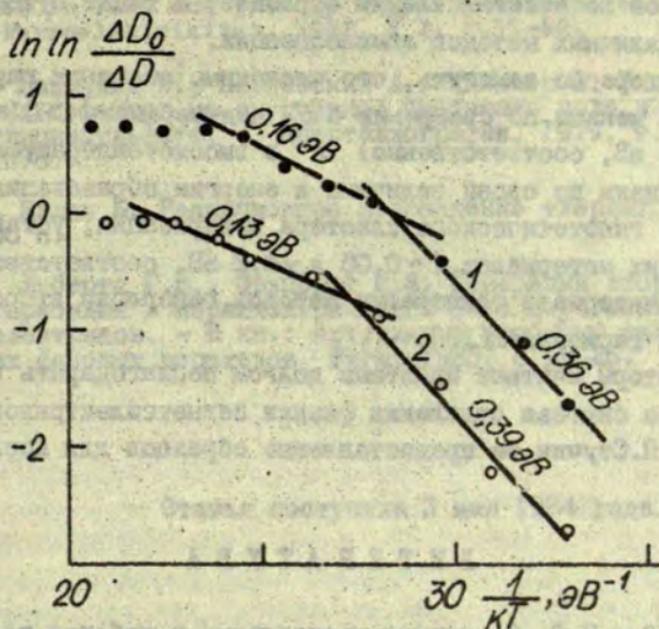


Р и с. 7. Изменение оптической плотности облученной керамики ЦТСЛ 10/65/35 при $\lambda = 390$ нм в результате изохронного отжига длительностью 15 мин.

Кривая 1 - для γ -облученной керамики (доза $3 \cdot 10^9$ рад);
 2 - для керамики, облученной электронами (доза $6 \cdot 10^{19}$ эд/см²).
 $T = 20^\circ \text{C}$.

ствущих кривых на рис.7 и 8). Последнее проиллюстрировано для случая ЦТСЛ 10/65/35, подвергнутого гамма-облучению (кривая 1 на рис.7) и воздействию электронного потока (кривая 2 на рис.7), а также для облученной электронами керамики СНС (см.рис.8). Кривые на рис.7 и кривая 2 на рис.8 вычислены при длине волны $\lambda = 390$ нм, т.е. при длине волны в области края поглощения, для которой изменения оптической плотности керамики после облучения являются максимальными. Для СНС приводятся также данные в области наведенного электронным потоком максимума поглощения при $\lambda = 485$ нм (см. кривую 1 на рис.8).

Как видно, с увеличением температуры отжига постоянная E_a проявляет тенденцию к уменьшению, т.е. на различных этапах облучения (и отжига) могут доминировать различные меха-



Р и с. 8. Изменение оптической плотности для облученной электронами (доза $6 \cdot 10^{17}$ эд/см²) керамики SiC в результате изохронного отжига длительностью 15 мин.

Кривая 1 - при $\lambda = 485$ нм; 2 - при $\lambda = 390$ нм. $T = 20$ °С.

низмы дефектообразования (релаксации); возможно также изменение порядка реакции. В настоящее время недостает информации для конкретизирования вида дефектов или комплекса дефектов, ответственных за изменение в области края поглощения и за появление наведенной полосы в области 485 нм (в случае SiC). За "сдвиг края поглощения", по-видимому, ответственным является целый комплекс полос на его спаде, обусловленных уменьшением энергии межзонных и экситонных переходов вблизи образовавшихся дефектов структуры материала. Но природу полосы для облученной электронами керамики SiC в дальнейшем можно попытаться конкретизировать при помощи проведения экс-

периментов по восстановлению образцов, а также путем применения различных методов люминесценции.

Интересно заметить, что численные значения параметра E_a для ЦТСЛ меньше по сравнению с E_a для керамики СНС ($\sim 0,09$ эВ и $\sim 0,15$ эВ, соответственно) и в высокотемпературной области близки по своей величине к энергии образования (разрушения) гипотетического кластера поляризации, установленной в этих материалах ($\sim 0,05$ и $\sim 0,2$ эВ, соответственно) в этом же интервале температур методом генераций второй оптической гармоники [10].

Авторы считают приятным долгом поблагодарить коллег из отдела синтеза отделения физики сегнетоэлектриков НИИФТ ЛГУ им. П.Стучки за предоставление образцов для исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рез И.С. Ожидаемые направления в работах по получению, изучению и применению сегнето- и пьезоэлектриков в диэлектронике. - В кн.: Сегнетоэлектрики. Минск, 1983, с.4-23.
2. Burns E., Dacol F.H. Crystalline Ferroelectrics with Glassy Polarization Behavior. - Phys.Rev. B, 1983, vol.28, N 5, p.2527-2530.
3. Sternberg A.R., Fritsberg V.J., Shebanov L.A., Dobre A.J. Transparent Ferroelectric Ceramics: Phase Transitions and New Materials. - Ferroelectrics, 1981, vol.34, N 3, p.153-155.
4. Peercy P.S., Land C.E. Photographic Image Storage in Ion Implanted PLZT Ceramics. - Nuclear Instruments and Methods, 1983, N 209/210, p.1167-1178.
5. Штернберг А.Р., Гринвалд Г.Ж., Шебанов Л.А., Капелникс А.Э., Либертс Г.В., Улманис У.А. Влияние облучения на фазовый переход, диэлектрические, оптические и электрооптические свойства перовскитовой керамики. - В кн.: Актуальные проблемы сегнетоэлектрических фазовых переходов. Рил., 1983, с.44-52.
6. Берга И.В., Гавский А.П., Гринвалд Г.Ж., Капелникс А.Э., Либертс Г.В., Улманис У.А., Шебанов Л.А., Штернберг А.Р. Влияние γ -облучения на диэлектрические и электрооптические свойства сегнетокерамики типа перовскита. - Автоматрия, 1981, № 5, с.20-27.

7. Sternberg A. Influence of Irradiation on Physical Properties in PLZT and $Pb(Sc_{0.05}Nb_{0.05})O_3$ Transparent Ceramics. - Ferroelektrizitat, 1982, N 2, S.55-62.

8. Павлячик Ч., Павловский А., Хильчер Б. Влияние радиационных дефектов на внутреннее смещающее поле в кристаллах триглицинсульфата. - Кристаллография, 1979, т.24, вып.5, с.1076-1078.

9. Кэлли Б. Радиационное повреждение твердых тел. М., 1970. 236 с.

10. Либертс Г.В., Фрицберг В.Я. Генерация второй оптической гармоники в параэлектрической фазе перовскитовых сегнетоэлектриков. - В кн.: Актуальные проблемы сегнетоэлектрических фазовых переходов. Рига, 1983, с.18-25.

Статья поступила 3 мая 1984 года.

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ МОНОКРИСТАЛЛОМ $BaTiO_3$ В ОБЛАСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

П. П. Каростиньш, Д. А. Звиргзде
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Теоретическими и экспериментальными методами ведутся интенсивные исследования флуктуаций и образования зародышей новой фазы вблизи структурных фазовых переходов (ФП). Характерный размер флуктуаций и зародышей новой фазы может меняться в широких пределах — от нескольких постоянных решетки вдали от ФП до бесконечности в предельном случае при температуре фазового перехода $T = T_c$ для ФП второго рода.

В настоящей статье рассматривается возможность исследования в кристаллах предпереходных явлений вблизи структурных ФП методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МРРЛ). Метод МРРЛ имеет то преимущество, что корреляционная функция и характерный размер частиц гетерогенной структуры могут быть прямо вычислены из кривых интенсивности рассеяния. Объектом исследования выбран монокристалл $BaTiO_3$, для которого многочисленными экспериментами установлено существование значительных флуктуаций вблизи ФП.

Методика эксперимента

Термин "техника малоуглового рассеяния" не всегда подразумевает действительно малые дифракционные углы. По существу имеются в виду малые значения вектора рассеяния

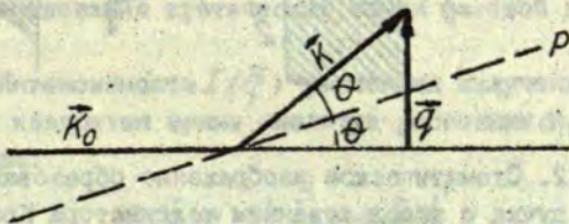
$\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}$, где \vec{k}_0 и \vec{k} волновые векторы падающего и рассеянного излучения. Для упругого рассеяния $q = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$, где θ - половина дифракционного угла и λ - длина волны излучения. Область углов МРРД определяется условием $0 < q < \pi/a$, где a - параметр решетки образца. Таким образом верхний предел $q = 1 \text{ \AA}$, или $100 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$. Для K_{α} -излучения это приблизительно соответствует дифракционному углу 14° . Такому определению соответствуют углы МРРД, меньшие чем половина угла первого дифракционного брэгговского максимума. В этом угловом интервале причиной возникновения рассеяния является неоднородности электронной плотности размером от 10 до 1000 \AA . Размер неоднородностей D можно приблизительно оценить с помощью неравенства $1/D < q < 10/D$.

Схема реализации эксперимента по МРРД показана на рис. I. Если угол отклонения рассеянного пучка от начального направления обозначить через 2θ , то рассеяние первичного пучка \vec{k}_0 в направлении \vec{k} можно формально рассматривать как "отражение" под углом θ от плоскости p . Вектор \vec{q} перпендикулярен к отражающей плоскости, при этом его модуль определяется соотношением

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda},$$

где λ - длина волны излучения.

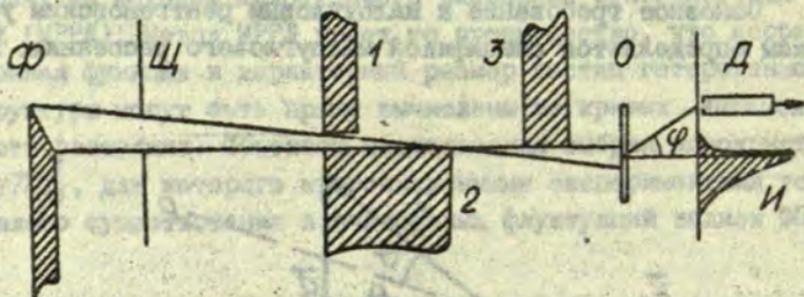
Основное требование к малоугловым рентгеновским установкам определяется спецификой малоуглового рассеяния. Как



Р и с. I. Геометрия процесса рассеяния.

правило, рассеяние невелико (10^{-5} - 10^{-7} от интенсивности падающего излучения) и сосредоточено в непосредственной близости к первичному пучку. Поэтому особые требования предъявляются к формированию этого пучка и уменьшению паразитного рассеяния.

Нами использовалась стандартная малоугловая камера КРМ-1 с коллиматором Кратки, позволяющим существенно уменьшить паразитное рассеяние в одном крыле первичного пучка. При использовании коллиматора системы Кратки [1] пучок формируется металлическими элементами 1, 2 и 3 (рис.2). Поверхности элементов 2 и 3 лежат в одной плоскости, поэтому рассеянные от элемента 2 лучи поглощаются заглушкой 3 и область измерения начинается от угла φ , равного полуширине первичного пучка (без учета ширины приемной щели). Недостатком коллиматора Кратки является асимметричность формируемого пучка лучей, что затрудняет внесение коллимационных поправок. В нашей камере расходимость пучка составляла $10'$, высота - 10 мм. Источник излучения рентгеновских лучей - рентгеновская трубка типа БСВ с молибденовым анодом ($\lambda = 0,07107$ нм), напряжение 50 кВ, ток 15 мА). Рассеянное излучение регистрировалось сцинтилляционным счетчи-



Р и с. 2. Схематическое изображение образования узкого падающего пучка с использованием коллиматора Кратки.

F - фокус рентгеновской трубки, Щ - щель, O - отверстие, Д - детектор, И - угловая зависимость.

ком с использованием дискриминационной схемы. Перед детектором устанавливались прямоугольные щели. Время счета импульсов 1000 с.

Образец монокристалла $BaTiO_3$ помещался в нагревательную камеру с терморегулятором, поддерживающим температуру с точностью 0,05 К. Интенсивность рассеяния измерялась в режиме охлаждения при установившейся температуре. Средняя скорость охлаждения 0,3 К/мин. Направление рентгеновского пучка ориентировалось вдоль направления [100] в кристалле. Размеры монокристалла $BaTiO_3$ составляли $10 \times 5 \times 0,3$ мм. Толщина образца была близка к оптимальной ($d = 1/\mu$), пропускание A равно 25%. Вычет паразитного рассеяния производился согласно выражению

$$I_{\text{ист}} = I_{\text{эксп}} - A \cdot I_{\text{параз}}$$

где $I_{\text{ист}}$ - истинная интенсивность, $I_{\text{эксп}}$ - измеренная интенсивность, рассеянная образцом, $I_{\text{параз}}$ - паразитная интенсивность рассеяния, измеренная без образца.

В качестве нулевого угла рассеяния рассматривался центр профиля ослабленного падающего пучка. Пропускание образца T измерялось в прямом пучке. Интенсивность МРРД не корректировалась на размытие контура рассеяния, возникающего в силу щелевидного свечения падающего пучка и использования щели перед детектором.

Теоретическое рассмотрение возникновения МРРД в случае существования критической точки фазовой диаграммы

Интенсивность $I(\vec{q})$ рассеяния излучения [2] определяется квадратом суммы амплитуд рассеяния $a_j(\vec{q})$ по всем частицам:

$$I(\vec{q}) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^N a_j(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle \quad (1)$$

Амплитуды рассеяния от двух различных частиц системы связаны простым соотношением:

$$a_j(\vec{q}) = a_1(\vec{q}) \cdot e^{-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_1)}, \quad (2)$$

где $e^{-i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_1)}$ - фазовый множитель.

Если между частицами корреляция отсутствует, интенсивность рассеяния определяется выражением

$$\frac{I(\vec{q})}{I_0(\vec{q})} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle = S(\vec{q}) \quad (3)$$

Формулой (3) задается так называемая функция интерференции $S(\vec{q})$, или структурный фактор неупорядоченного вещества. Вводя в (3) плотность частиц $n(\vec{r})$, определенную в форме $n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$, получаем, что

$$\frac{I(\vec{q})}{I_0(\vec{q})} = \frac{1}{n} \int e^{-i\vec{q}\vec{r}} \cdot G(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{n} S(\vec{q}), \quad (4)$$

где $G(\vec{r})$ характеризует корреляции флуктуаций плотности по отношению к ее среднему значению

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \{n(\vec{r}) - \langle n(\vec{r}) \rangle\} \{n(\vec{r}') - \langle n(\vec{r}') \rangle\} \rangle \quad (5)$$

Поскольку система предполагается пространственно однородной, т.е. $\langle n(\vec{r}) \rangle = \langle n(\vec{r}') \rangle$, имеем

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \langle n(\vec{r}) n(\vec{r}') \rangle - n^2 \quad (6)$$

Таким образом выражение (4) может служить определением структурного фактора $S(\vec{q})$, являющимся пространственным Фурье-образом корреляционной функции плотность-плотность. Для полного газового беспорядка, когда положения атомов статистически независимы, $S(\vec{q})$ равно единице для всех \vec{q} .

Отклонение $S(\vec{q})$ от единицы может служить мерой упорядоченности в расположении атомов. При приближении к критической точке интеграл в (4) для малых \vec{q} становится очень большим, и предельное значение структурного фактора при $\vec{q} \rightarrow 0$ определяется просто макроскопическими изменениями плотности среды или флуктуациями среднего числа атомов в данном объеме. Такие макроскопические изменения плотности среды связаны с изотермической сжимаемостью $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$

$$\frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{kT}{V} \cdot \kappa_T \quad (7)$$

Поскольку

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle \int d\vec{r} \{n(\vec{r}) - \langle n(\vec{r}) \rangle\} \cdot \int d\vec{r}' \{n(\vec{r}') - \langle n(\vec{r}') \rangle\} \rangle, \quad (8)$$

то, подставив в (8) определение корреляционной функции $G(\vec{r}, \vec{r}')$ (5), получаем

$$S(0) = \frac{1}{n} \int G(\vec{r}) d\vec{r} = nkT \cdot \kappa_T \quad (9)$$

Последний результат не является точным, что связано с пренебрежением поверхностных эффектов, т.е. при более строгом подходе необходимо рассмотреть флуктуационные изменения плотности, распределенные во всем кристалле, а не только в выделенном объеме V . В гидродинамическом приближении флуктуации плотности в разных точках характеризуются заданием непрерывной функции $\delta n(\vec{r})$, а в разложении Ландау для ФП второго рода член $grad(\delta n)$, характеризующий поверхностную энергию, при приближении к критической точке не стремится к нулю. Введением этого члена учитывается пространственная корреляция флуктуаций. Учет корреляции впервые использовался в работах Орнштейна и Цернике. Согласно этой теории, интенсивность рассеяния описывается функцией Лоренца

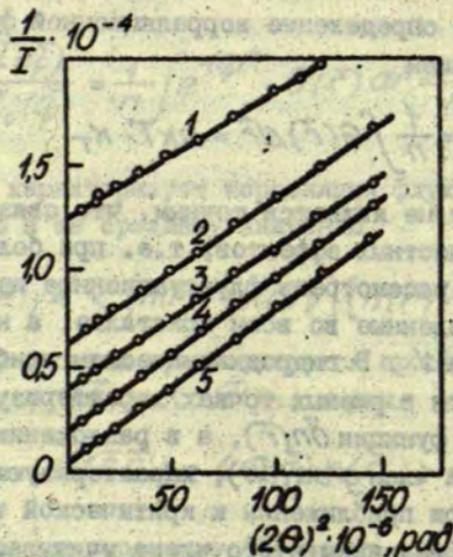
$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{n} S(\bar{q}) = \frac{S(0)}{1 + \xi^2 q^2} \quad (I0)$$

и асимптотическая форма полной корреляционной функции $G(r)$ для больших r имеет вид

$$G(r) \sim \frac{e^{-\frac{r}{\xi}}}{r} \quad (II)$$

Уравнение (I0) показывает, что зависимость обратной интенсивности рассеяния I_0/I от q^2 является линейной функцией. Это подтверждается экспериментально (см. рис.3). Отрезки, отсекаемые на оси $1/T$ характеризуют корреляционную длину ξ .

Вполне естественно распространение вышеизложенной теории на случай гетерофазных структур-систем малых "частич" [3]. Предполагается, что такие системы состоят из беспорядочно распределенных в статистически однородной



Р и с. 3. Зависимость обратной интенсивности рассеяния от угла рассеяния для аргона при различных температурах.

Кривая 1 - $T_c + 2$ К; 2 - $T_c + 1$ К; 3 - $T_c + 0,45$ К; 4 - $T_c + 0,25$ К; 5 - $T_c + 0,05$ К; $T_c = 150,8$ К.

матрице с электронной плотностью ρ_0 объектов сферической или другой формы с электронной плотностью ρ . Для N монодисперсных частиц интенсивность МРРЛ при малых углах может быть хорошо аппроксимирована гауссовой функцией (приближение Гинье):

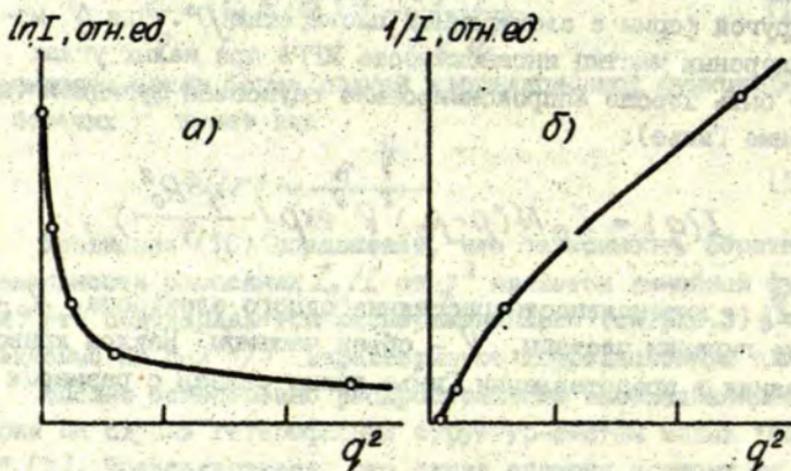
$$I(q) = I_e N (\rho - \rho_0)^2 V^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_0^2}{3}\right),$$

где I_e - интенсивность рассеяния одного электрона, R_0 - радиус гирации частицы, V - объем частицы. Наклон кривой рассеяния в представлении Гинье прямо связан с размером частиц.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прежде всего отметим, что малоугловое рассеяние рентгеновских лучей в сегнетоэлектриках вообще и в $BaTiO_3$ в частности наблюдается впервые и полученные результаты следует рассматривать как предварительные.

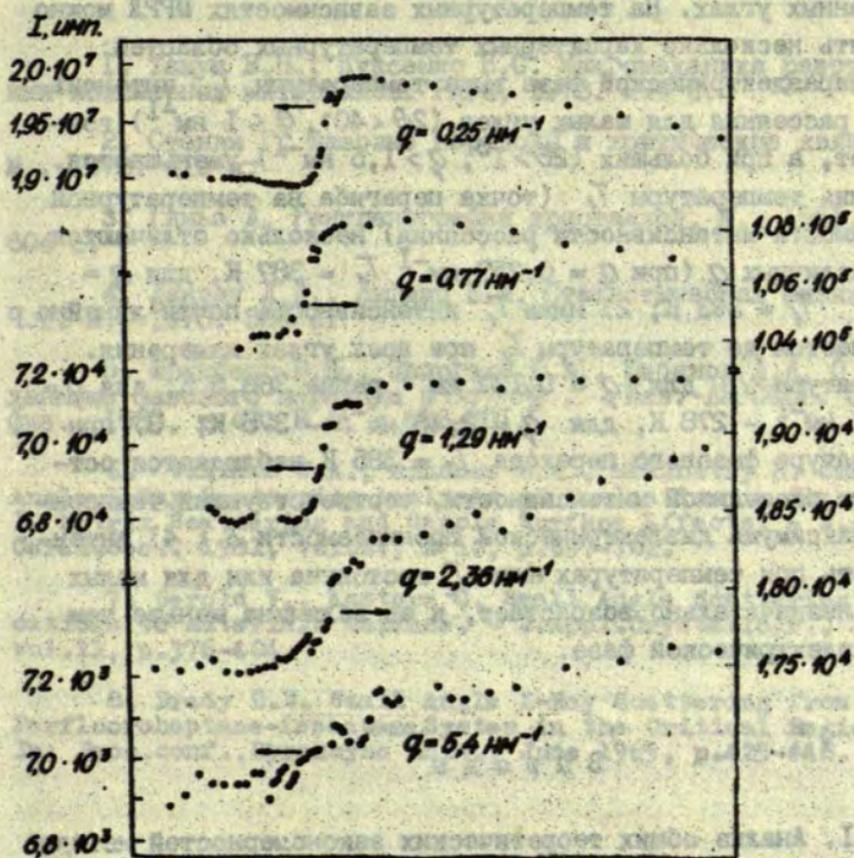
На рис. 4 показана зависимость логарифма интенсивности МРРЛ от квадрата волнового вектора q^2 . В приближении Гинье в случае существования монодисперсных "частиц" указанная зависимость должна быть линейной, однако в нашем случае имеет место явно выраженная нелинейность, что указывает на значительную полидисперсность "частиц". Для МРРЛ полидисперсными порошками или концентрационными флуктуациями в стеклах и тонких пленках развиты и с успехом применяются методы для последующего расчета их полидисперсности, средних размеров и концентрации [7]. Однако использование этих методов для нашего случая затруднено из-за полидисперсности размеров флуктуаций плотности совместно с полидисперсностью квадрата разности амплитуды - разности электронной плотности от средней флуктуации. Надо отметить, что расчет размеров из рассеяния при больших углах не имеет смысла, потому



Р и с. 4. Зависимость логарифма интенсивности (а) и обратной интенсивности (б) от квадрата волнового вектора (q) при температуре 440 К для монокристалла $BaTiO_3$.

что, например, при $2\theta = 10^\circ$ соответствующий размер "частицы" l нм, что близко к атомным размерам. Существование пологой части МРРЛ при больших углах возникает из-за короткодействующих статических или динамических флуктуаций электронной плотности. Другими причинами образования диффузного, почти постоянного фона могут быть дефекты: случайно распределенные атомы другого сорта, двойное или многократное рассеяние случайно искаженной структурой [6]. Интенсивное рассеяние при малых углах показывает, что в кристалле имеются флуктуации плотности с размерами $R_0 > 100 \text{ \AA}$, по-видимому, статического характера, так как корреляционный радиус для динамических корреляций при этой температуре намного меньше этого значения. Обратная интенсивность рассеяния также нелинейна в зависимости от q^2 (рис.4,б).

Температурно-зависимая часть МРРЛ весьма незначительна - только 3-5 % от суммарной интенсивности, поэтому на рис.5 приводятся не угловые зависимости МРРЛ при фиксиро-



Р и с. 5. Температурная зависимость интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в монокристалле BaTiO_3 при некоторых значениях волновых векторов рассеяния

$$q = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$$

ванных температурах, а температурные зависимости при фиксированных углах. На температурных зависимостях МРРЛ можно выделить несколько характерных температурных областей:

1) в параэлектрической фазе выше температуры T_1 интенсивность рассеяния для малых углов ($2\theta < 40^\circ$, $q < 1 \text{ нм}^{-1}$) возрастает, а при больших ($2\theta > 1^\circ$, $q > 1,5 \text{ нм}^{-1}$) — уменьшается. Значения температуры T_1 (точка перегиба на температурной зависимости интенсивности рассеяния) несколько отличаются для различных q (при $q = 0,257 \text{ нм}^{-1}$ $T_1 = 387 \text{ К}$; для $q = 1 \text{ нм}^{-1}$ $T_1 = 393 \text{ К}$; 2) ниже T_1 интенсивность почти линейно уменьшается до температуры T_2 при всех углах измерения. Температура T_2 для $q = 0,137 \text{ нм}^{-1}$ равна $380,5 \text{ К}$, для $q = 1,37 \text{ нм}^{-1}$ — 278 К , для $q = 2,46 \text{ нм}^{-1}$ — 375 К ; 3) при температуре фазового перехода $T_c = 385 \text{ К}$ наблюдается острый пик рассеянной интенсивности, соответствующий температуре максимума диэлектрической проницаемости ϵ ; 4) интенсивность при температурах ниже T_2 постоянна или для малых углов незначительно возрастает, и ее величина меньше чем в параэлектрической фазе.

Выводы

1. Анализ общих теоретических закономерностей метода МРРЛ показывает, что при сегнетоэлектрическом ФП должны наблюдаться аномалии интенсивности рассеяния, вызванные флуктуациями плотности.

2. Методом МРРЛ можно определить корреляционный радиус пространственной функции плотность-плотность в пределах от 10 до 1000 Å.

3. Для монокристалла BaTiO_3 наблюдается сложная температурная зависимость интенсивности МРРЛ, объяснение которой требует дальнейших исследований.

4. Величина размеров неоднородностей распределения электронной плотности при температуре фазового перехода около 15 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тамуж В.П., Куксенко В.С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига, 1978. 294 с.
2. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М., 1973. 419 с.
3. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. 604 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч.1. М., 1976. 584 с.
5. Фрицберг В.Я., Звиргаде Д.А., Шебанов Л.А. О механизме фазового перехода в $VaTiO_3$. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1983, т.47, № 4, с.696-701.
6. Williams J.A., Rindone G.E., McKinstry H. Small Angle X-Ray Scattering Analysis of Nucleation in Glass: I. Matrix Scattering and Sample Surface Effects. - J.Amer. Ceram.Soc., 1981, vol.64, № 12, p.697-702.
7. Gerold V., Kostorz G. Small Angle Scattering Applications to Materials Science. - J.Appl.Crystallogr., 1965, vol.11, p.376-404.
8. Brady G.W. Small Angle X-Ray Scattering from the Perfluoroheptane-isooctane System in the Critical Region. - In: Proc.conf., Syracuse univ., June 1965, p.425-448.

Статья поступила 24 января 1984 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ
 В МОНОКРИСТАЛЛАХ $K_{1-x}Li_xTaO_3$

Г.В.Либертс, М.А.Кунцаиньш, И.Н.Гейфман*

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

* Институт полупроводников АН Украинской ССР, г.Киев

В в е д е н и е

Дискуссия о характере полярного упорядочения в семействе кристаллов $K_{1-x}Li_xTaO_3$ (KTL) затрагивает такие коренные вопросы сегнетоэлектричества как возникновение спонтанной поляризации, роль дефектов, или примесей в этой поляризации, проблематику псевдоспинового дипольного стекла [1-3]. Некоторую ясность в этих вопросах внесли новейшие результаты исследований, проведенных группами Смоленского [4], Хохли [5] и др. Но для уточнения характера дипольного упорядочения в KTL необходимы дополнительные эксперименты.

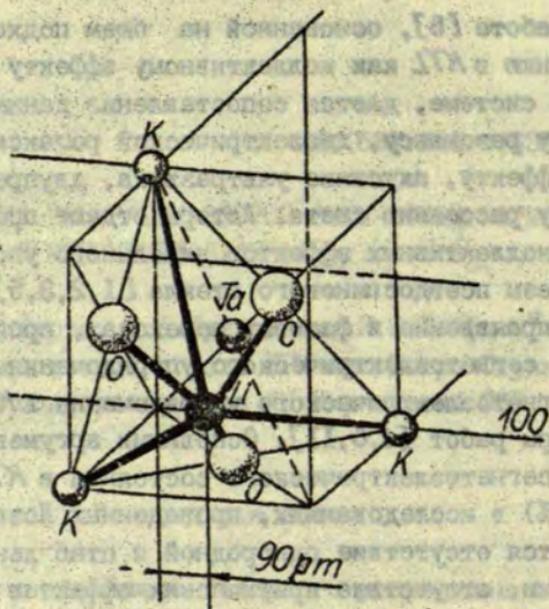
Следует отметить высокочувствительные (к образованию полярных областей в матрице centrosymmetric параэлектрической фазы) методы нелинейной оптики, в частности, комбинационное рассеяние света [6,8], методы колебательной спектроскопии [7], генерацию второй оптической гармоники [10]. Недавно проведенные предварительные эксперименты по генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в монокристалле KTL [11] позволили выявить ряд особенностей при фазовом переходе, что авторы указанной работы связывают с сегнетоэлектрическим типом полярного упорядочения.

Вкратце рассмотрим основные выводы и предположения, вытекающие из многочисленных исследований KTL.

В работе [5], основанной на общем подходе к полярному упорядочению в *KTL* как коллективному эффекту в хаотической дипольной системе, дается сопоставление данных по ядерному магнитному резонансу, диэлектрической релаксации, пьезоэлектрическому эффекту, акустике ультразвука, двупреломлению, комбинационному рассеянию света. Авторы отдают предпочтение интерпретации коллективных эффектов дипольного упорядочения в рамках гипотезы псевдоспинового стекла [1,2,3,5], одновременно обсуждая проявление в фазовых переходах, происходящих в *K/L*, признаков сегнетоэлектрического упорядочения. Альтернативной модели сегнетоэлектрического упорядочения в *KTL* придерживаются авторы работ [4,6,11]. Основными аргументами отказа от гипотезы сегнетоэлектрического состояния в *KTL* (концентрация $Li-x < 24\%$) в исследованиях, проведенных Лозанской группой [5] являются отсутствие однородной и стабильной спонтанной поляризации, отсутствие критических эффектов в динамике полярного упорядочения (ЯМР, диэлектрическая релаксация и др. [5]). Однако группа Смоленского [4] выявила в *KTL* несколько признаков, характерных для сегнетоэлектрического упорядочения.

Согласно [2,6], поляризация в низкотемпературной фазе монокристаллов *KTL* параллельна направлению [100]. Именно в этих направлениях расположены минимумы потенциала литиевых диполей (см. рис.1) в *KTL*. Поэтому возникает ситуация, когда физически трудно различить состояние "замороженного" дипольного стекла от спонтанно поляризованного состояния. Такая ситуация должна меняться в высокотемпературной фазе, где ион лития может занимать 6 эквивалентных нецентральных позиций, так как симметрия этой фазы кубическая. Потенциальный барьер, разделяющий эти позиции, согласно [5], равен 86 мэВ. В [3] указывается, что в *KTL* должен быть фазовый переход типа порядок - беспорядок, что находится в согласии с релаксационными свойствами иона лития в решетке *KTaO₃*.

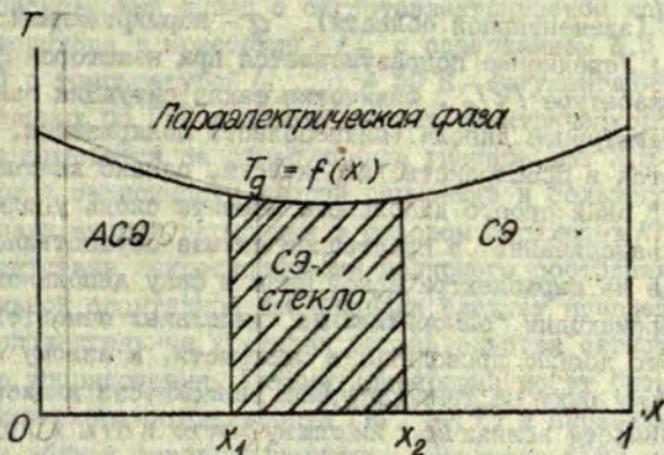
В параэлектрической фазе вблизи T_K в сегнетоэлектриках следует ожидать выполнения ряда критических зависимостей для восприимчивостей кристалла, поляризации и других параметров



Р и с. 1. Расположение иона лития как нецентральной примеси в перовскитовой структуре $KTaO_3:Li$. Показаны только ближайшие соседние ионы вокруг лития [5].

[20]. Выполняется также закон Кюри - Вейсса для диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, наблюдаются критические флуктуации поляризации.

Относительно невыполнения критических зависимостей различных физических величин в области фазового перехода в $KTaO_3$ и аналогичных средах с квазиупорядоченными или хаотически разупорядоченными диполями необходимо отметить, что выяснения здесь может дать диаграмма фаз, предложенная Ахиззером и Спольником [12] (см. рис. 2). В этой работе вводится понятие сегнетостекла (по существу аналога дипольному стеклу), однако включающее в себя и понятие другого типа дипольного упорядочения - антисегнетоэлектрического.



Р и с. 2. Схематическая фазовая диаграмма вещества с типом структуры АСЭ-СЭ-стекло, СЭ- и Пе-фаза. X - концентрация.

Применительно к KTL фазовая диаграмма, отображенная на рис.2, упрощается из-за отсутствия антисегнетоэлектрического упорядочения в системе KTL . Логично ожидать, что при переходе из параэлектрической фазы в фазу сегнетостекла могут наблюдаться отклонения от классического (критического) поведения параметра порядка и восприимчивостей кристалла, имеющей место в области перехода параэлектрическая - сегнетоэлектрическая фаза.

На каких предпосылках основана гипотеза дипольного (псевдоспинового) стекла? Согласно работам [1,2,3,5,12], дипольное стекло по структуре и свойствам является аналогом спинового стекла [13] в рассмотрении магнитного упорядочения. В нем отсутствует дальний пространственный порядок диполей, но имеет место их дальний порядок во времени.

$$\langle d_i d_j \rangle = \delta_{ij} d^2, \quad \langle d_i(-\infty) d_j(t) \rangle = q^2 d^2,$$

где d_{ij} - дипольный момент произвольным образом выделенной области (элементарной области), q - нормированный параметр порядка. Усреднение подразумевается при некоторой фиксированной температуре $T < T_g$. Физически такая ситуация означает, что элементарные диполи (микрообласти поляризации, кластеры) чередуются в пространстве хаотически, однако каждый кластер "помнит" знак своего дипольного момента сколь угодно долго. Такое "запоминание" в простейшем случае осуществляется при переходе из параэлектрической фазы в фазу дипольного стекла, когда происходит "замораживание" дипольных моментов.

Это должно приводить, в частности, к излому или дополнительному пику на температурной зависимости диэлектрической проницаемости вблизи T_g , имеющему место в *KTL* и других разупорядоченных сегнетоэлектриках, например, в керамике ЦТСЛ [14, 15].

Характерно, что весьма информативным оказался анализ температурной зависимости показателя преломления $n(T)$, т.е. "линейных" оптических эффектов, наблюдаемых вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода в кислородно-октаэдрических кристаллах, а также и в керамике ЦТСЛ. В этой связи следует выделить работу Барнса и Дакола [17], в которой на основе представлений о псевдоспиновом стекле дана интерпретация зависимости $n(T)$ монокристаллов магнониобата свинца и керамики ЦТСЛ.

Какое место занимает ГВГ в проблематике полярного упорядочения *KTL*? Существенным преимуществом метода ГВГ перед другими является возможность изучения первичных процессов дипольного упорядочения в отсутствие внешнего поля. Кроме этого, метод эффективен при оценке локальных дипольных моментов квазикристаллических сред при воздействии внешнего электрического поля [16] или других внешних факторов. Учитывая чувствительность метода ГВГ к структурным превращениям между различными нецентросимметричными фазами [10], можно прогнозировать выявление методом ГВГ деталей механизма дипольного упорядочения и в области ниже T_g .

В работе [II] на основе данных по ГВГ делается недостаточно обоснованный вывод о сегнетоэлектрическом характере фазового перехода в кристалле KTL с содержанием 3,5 % лития (по шихте) с температурой $T_{g \text{ макс}} = 50$ К. Аргументация интерпретации данных по ГВГ в пользу сегнетоэлектрического упорядочения основывается на обнаруженном гистерезисе 2,5 К в температурной зависимости второй гармоники и большого прироста сигнала второй гармоники в фазовом переходе в KTL . Однако при отсутствии макроскопически полярного состояния, т.е. при стабильной спонтанной поляризации следует привлекать некоторые дополнительные критерии доказательства сегнетоэлектрического упорядочения. Такими критериями могут быть особенности зависимости интенсивности ГВГ $I_{2\omega}(T)$ в параэлектрической фазе и вблизи фазового перехода. Согласно [10], температурная зависимость интенсивности ГВГ $I_{2\omega}(T)$ может дать информацию о типе полярного упорядочения в кристалле. Отметим, что в работе Грабса и др. [II] количественный анализ $I_{2\omega}(T)$ не проводился.

Учитывая вышеизложенное, цель настоящей работы состоит в выявлении методом ГВГ фазового перехода в монокристалле KTL с содержанием 3,8 % лития (по шихте 10 %) и в получении данных о температурной зависимости интенсивности второй гармоники $I_{2\omega}(T)$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При выращивании монокристаллов $K_{1-x}Li_xTaO_3$ в качестве исходных компонентов использовались пятиокись тантала Ta_2O_5 , карбонат калия K_2CO_3 и карбонат лития Li_2CO_3 . Монокристаллы $K_{1-x}Li_xTaO_3$ выращивались из расплава, имеющего избыток щелочной компоненты. Рост кристалла осуществлялся на затравку. По мере повышения концентрации лития использовались затравки из монокристаллов танталата калия с содержанием лития, близким к концентрации выращиваемого монокристалла. Это облегчало затравливание и рост кристалла при снижении темпера-

туры. Частота вращения затравки - 6 оборотов в минуту. В некоторых случаях рост осуществлялся без вращения затравки. При этом кристаллы росли с лучшей огранкой и с зеркальными плоскостями. Содержание лития в выращенных монокристаллах проанализировано методом пламенной фотометрии. Исследованные монокристаллы имели размеры $2 \times 2 \times 1$ мм³ и были вырезаны вдоль кристаллографических осей [100], [010], [001].

В экспериментальной установке, более подробно описанной в работе [18], для измерения интенсивности второй гармоники источником основного излучения на длине волны 1064 нм служил твердотельный неодимовый лазер на АИГ-ЛТИ-501. Для регистрации света второй гармоники использована схема двухканального стробоскопического счета фотонов второй гармоники от исследуемого образца и эталонного кристалла кварца с последующим нормированием сигнала относительно эталона.

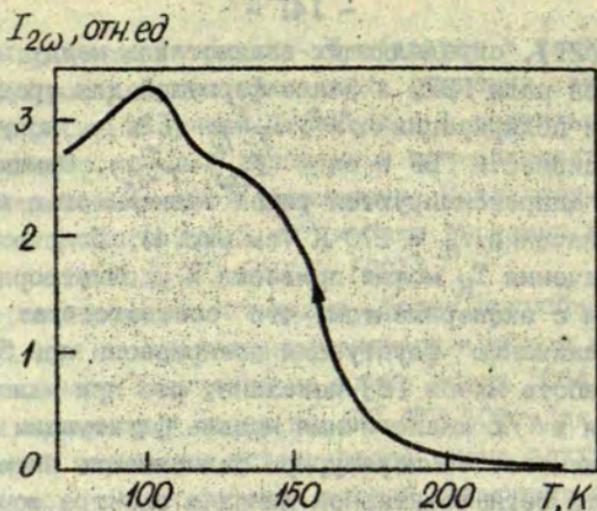
Температурная зависимость ГВГ $I_{2\omega}(T)$ монокристалла KTL , содержащего 3,8 % лития, представлена на рис.3. Как видно, при охлаждении кристалла отчетливо обнаруживается постепенный переход от centrosymmetricной структуры в неcentrosymmetricную структуру, характеризующуюся сигналом ГВГ порядка $0,1 \text{ Л} \frac{\text{с}^2}{\omega^2}$ кварцевого эталона. Отсутствие осцилляций Мейкера [19] на температурной кривой ГВГ указывает на определенную пространственную неоднородность зародившейся структуры, что также было установлено другими исследователями [1-9]. При охлаждении до 77 К, а также при нагреве кристалла наблюдается максимум на кривой $I_{2\omega}(T)$, который коррелирует с расположением дополнительного пика диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в области 100 К, интерпретация которого связана с понятием "замораживания" диполей при T_g .

Рассмотрим возможности количественного анализа температурной зависимости сигнала ГВГ. Для описания усредненных нелинейных восприимчивостей и интенсивности ГВГ в паразлектрической фазе кристалла может быть привлечено понятие флуктуации поляризации [20], т.е. классические выражения для среднеквадратичной флуктуации параметра порядка (поляризации). Пользуясь выводами феноменологической теории нелинейных восприим-

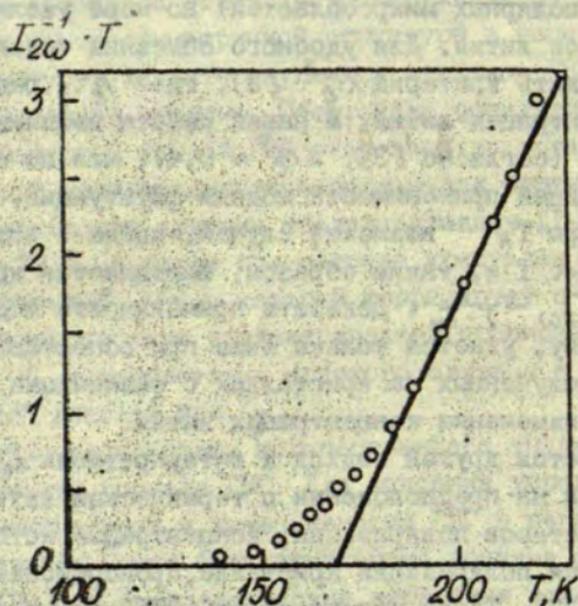
чивостей [21], определяющих взаимосвязь между поляризацией и величиной поля ГВГ, а также формулы для среднеквадратичной флуктуации поляризации $\langle \delta P^2 \rangle \sim \frac{T}{T-T_K}$ [22], получаем выражение для интенсивности ГВГ в виде $I_{2\omega} \sim \frac{T}{T-T_K}$. Однако наши данные по $I_{2\omega}(T)$ аппроксимируются такой зависимостью лишь при весьма высоком значении $T_K = 170$ К (см. рис. 4). Подстановка $T_K = T_K + 50$ К вместо значения T_K может привести к удовлетворительному согласию теории с экспериментом, что соответствует гипотетическому "замораживанию" флуктуации поляризации при 50 К.

В работе Якоби [8] показано, что при малых концентрациях лития в *KTL* аналогичная модель флуктуации поляризации хорошо описывает температурную зависимость интегральной интенсивности сегнетоактивной линии в спектре комбинационного рассеяния *KTL*. В случае больших концентраций лития ($\chi > 3,5\%$) модель Якоби не дает хорошего согласия с экспериментом [8]. Причиной этого является ограниченность такой модификации модели флуктуации при перекрывании "зон" лития (или взаимодействия полярных микроболастей) по мере увеличения концентрации примеси лития. Для удобного описания такого перекрывания может служить критерий χr_c^3 [3], где r_c - радиус корреляции, χ - концентрация лития. В нашей работе величина χr_c^3 близка к единице (согласно [3], $\chi r_c^3 \approx 0,4$), что по существу является границей применимости модели флуктуации. При повышении температуры T_K возможен случай, когда в исследуемом кристалле $\chi r_c^3 \ll 1$ и, таким образом, выполняется критическая зависимость $I_{2\omega} \sim \frac{T}{T-T_K}$. Доказать применимость модели флуктуаций, по-видимому, удастся только лишь при сопоставлении данных по $I_{2\omega}(T)$, полученных на кристаллах с различными значениями χr_c^3 , т.е. при изменении концентрации лития.

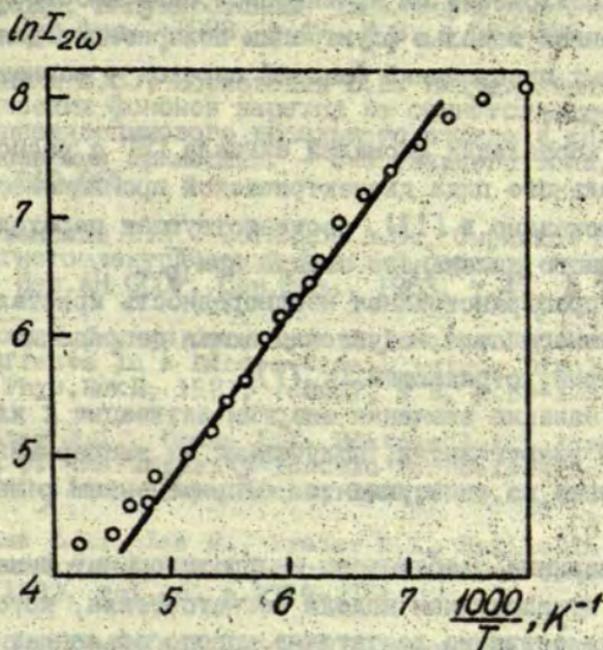
Имеется другой подход к интерпретации $I_{2\omega}(T)$ в *KTL*; он основан на предположении о термической активации-релаксации кластеров поляризации, концентрация которых, как и усредненная поляризация кристалла, пропорциональна фактору $\exp E/kT$ [22]. Тогда интенсивность ГВГ должна следовать экспоненциальному закону $I_{2\omega} \sim \exp 2E/kT$, где E - параметр, соответствующий энергии разрушения или образования поляризо-



Р и с. 3. Температурная зависимость интенсивности генерации второй гармоники в монокристалле $KTaO_3$ с содержанием 3,8 % лития. $E_a \parallel [100]$.



Р и с. 4. Зависимость $I_{2\omega}^{-1} \cdot T = f(T)$ для $KTaO_3$ с содержанием 3,8 % лития. $E_a \parallel [100]$.



Р и с. 5. Зависимость $\ln I_{2\omega} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для $KTaO_3$ с содержанием 3,8 % лития. $E_a \parallel [100]$.

ванной микрообласти - кластера. Несмотря на такой упрощенный подход, заключающийся в предположении постоянных размеров и моноэнергетического характера распределения энергии активации, в интервале температур от 150 до 200 К аппроксимация $I_{2\omega}(T)$ экспоненциальной зависимостью действительно возможна со значением параметра $E = 60$ мэВ (рис.5), что, в свою очередь, близко к значению энергии активации нецентральной примеси лития $E = 1000 \text{ K} = 86$ мэВ [5].

В какой мере нами полученные данные по ГВГ в монокристаллах KTL соответствуют представлениям с модели дипольного стекла и ее модификациям? Проведенными исследованиями установлено:

1) отклонение от критической зависимости $I_{2\omega} \sim \frac{T}{T-T_K}$, предсказанной моделью флуктуации поляризации для описания структурных превращений фазовый переход - сегнетоэлектрик - параэлектрик;

2) корреляция аномалий сигнала ГВГ с расположением дополнительного пика диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, как это показано в [1]), соответствующая переходу в состояние замороженного дипольного стекла при T_g ;

3) пространственная неоднородность кристалла в отсутствие внешнего поля, обуславливающая деградацию полос Мейкера на кривой, отражающей $I_{2\omega}(T)$;

4) близкие значения энергии активации E кластера поляризации вокруг лития, полученные из эксперимента по ГВГ и определенные из экспериментов с применением релаксационных методик [5].

Указанные особенности не противоречат выше рассмотренным основным предпосылкам модели сегнетостекла, которая, на наш взгляд, качественно достаточно хорошо объясняет вышеуказанные результаты по ГВГ в KTL .

В заключение отметим, что исследование полярного упорядочения в диэлектрических материалах с различным типом упорядоченности структуры в настоящее время имеет большую актуальность в аспекте изучения первичных механизмов образования полярного состояния вещества. Последнее определяет необходимость дальнейшего развития экспериментов по ГВГ и другим нелинейным оптическим эффектам в семействе KTL и в родственных материалах.

Авторы признательны А.Р.Штернбергу и Э.Х.Вирксу за участие в дискуссии при обсуждении рукописи настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гейдман И.Н., Сытников А.А., Коломьцев В.И., Круликовский Б.К. Фазовый переход в состояние "полярного стекла" в $(K_{1-x}Li_x)TaO_3$. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1981, т.80, вып.6, с.2317-2323.

2. Вугмейстер Б.Е., Глинчук М.Д. Сегнетоэлектрические фазовые переходы, индуцированные дипольными дефектами. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1983, т.47, № 3, с.582-586.
3. Вихнини В.С., Борковская Д.Б. Индуцированный затуханием критических фононов переход из сегнетоэлектрической фазы в фазу псевдоспинового дипольного стекла в сегнетоэлектриках с дипольными примесями. - Физ.твёрдого тела, 1982, т.24, № 3, с.860-865.
4. Смоленский Г.А., Сотников А.В., Сырников Н.Н., Ешин Н.К. Сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах $KTaO_3:Li$. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1983, т.47, № 3, с.603-606.
5. Klink J.J., van der Rytz D., Borsa F., Hochli U.T. Collective Effects in a Random-Site Electric Dipole System: $KTaO_3:Li$. - Phys.Rev.B, 1983, vol.27, N 2, p.89-101.
6. Prater R.L., Chase L.L., Boatner L.A., Raman Scattering Studies of the Impurity-Induced Ferroelectric Phase Transition in $KTaO_3:Li$. - Phys.Rev.B, 1981, vol.23, p.5904-5915.
7. Chase L.L., Lee E., Prater R.L. Brillouin Spectra of $K_{1-x}Li_xTaO_3$ under Poled and Zero-Field-Cooled Conditions. - Phys.Rev.B, 1982, vol.26, p.2759-2764.
8. Yacoby Y. Defect Induced Fluctuations in $Li:KTaO_3$. - Z.Phys.B, 1981, vol.41, p.269-276.
9. Courtens E. Bierfringence Measurements on $KTaO_3:Li$. - J.Phys.C, 1981, vol.14, p.37-42.
10. Vogt H. Study of Structural Phase Transitions by Techniques of Non-linear Optics. - Appl.Phys., 1974, vol.5, p.85-96.
11. Grabs M., Betzler K., Kappan S. Optical Second Harmonic Measurements on $KTaO_3:Li$. - In: Abstracts of the 5th European Meeting on Ferroelectricity. Benalmadena (Malaga) Spain, 1983, p.202.
12. Ахизер И.А., Спольник А.И. Возможность нового типа спонтанной поляризации - сегнетостекла. - Физ.твёрдого тела, 1983, т.25, № 1, с.148-150.
13. Fisher K.H. Spin Glasses (I). - Phys.status solidi, b, 1983, vol.116, p.357-414.

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

15. Xi Y., Zhili C., Cross L.E. Polarization and Depolarization Behavior of Hot Pressed Lead Lanthanum Zirconate Titanate Ceramics. - J.Appl.Phys., 1983, vol.54, p.3399-3403.

16. Meredith G.R., Williams D.J., Fishman S.N., Goldburt E.S., Krongauz V.A. Optical Frequency Doubling and the Internal Structure of Quasi-Crystals. - J.Phys.Chem., 1983, vol.87, p.1697-1701.

17. Burns G., Dacol F.H. Crystalline Ferroelectrics with Glassy Polarization Behavior. - Phys.Rev.B, 1983, vol.28, p.2527-2530.

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

19. Maker P.D., Terhune R.W., Nisenoff M., Savage C.M. Effects of Dispersion and Focusing of the Production of Optical Harmonics. - Phys.Rev.Lett., 1962, vol.8, N 1, p.21-22.

20. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1975. 398 с.

21. Fujii Y., Sekido T. Electric-Field-Induced Optical Second-Harmonic Generation in $KTaO_3$ and $SrTiO_3$. - Phys.Rev.B, 1976, vol.13, N 3, p.1161-1167.

22. Либертс Г.В., Фрицберг В.Я. Генерация второй оптической гармоники в параэлектрической фазе перовскитовых сегнетоэлектриков. - В кн.: Актуальные проблемы сегнетоэлектрических фазовых переходов. Рига, 1983, с.18-25.

Статья поступила 10 февраля 1984 года.

ВЫЯВЛЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
 В МОНОКРИСТАЛЛЕ $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ МЕТОДОМ ГЕНЕРАЦИИ
 ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ

Г.В.Либертс, М.А.Кундзиньш
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

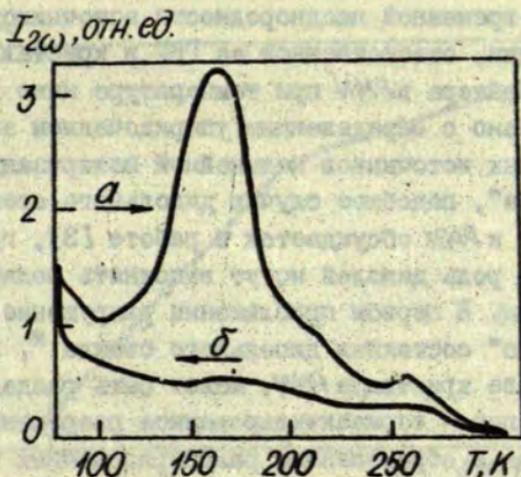
В последнее время большое внимание было привлечено к исследованию фазовых переходов и связанного с ними процесса полярного упорядочения в модельном кристалле "разупорядоченного" сегнетоэлектрика $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) [1-5]. Использовались самые различные физические методы, выявляющие нюансы в исследуемых фазовых переходах. Однако в настоящее время нет однозначной точки зрения на микроскопическую природу фазовых переходов и полярного упорядочения в этом уникальном по физическим свойствам кристалле [1-3]. В ряде работ [2,3 и 5] сообщается о низкотемпературных фазовых переходах в PMN, проявление которых сильно меняется в зависимости от внешнего электрического поля. Следует отметить работу Перро и Фрицберга [5], в которой впервые отражены данные по низкотемпературным фазовым переходам в отсутствие внешнего электрического поля.

Как известно [6,7], высокой чувствительностью к структурным искажениям в кристаллах обладают методы нелинейной оптики, в частности, метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ) лазерного излучения. Метод ГВГ особо пригоден для исследования микрообластей нецентросимметричной структуры в матрице с центросимметричной структурой, что, несомненно, соответствует реальной структуре кристалла PMN. Метод ГВГ также применим для выявления фазовых переходов между различными нецентросимметричными фазами [8].

Целью настоящей работы является изучение низкотемпературных фазовых переходов в монокристаллах PMN методом ГВГ в условиях, когда внешнее статическое электрическое поле отсутствует. Из-за ограниченной чувствительности экспериментальной установки недостаточно полно изучена [9] ГВГ в области предполагаемых низкотемпературных фазовых переходов в монокристалле PMN . Для получения достоверных данных о температурной зависимости очень слабых потоков света второй оптической гармоники в экспериментальной установке для измерения интенсивности второй оптической гармоники $I_{2\omega}$ источником основного излучения на длине волны 1064 нм применялся твердотельный неодимовый лазер на АИГ-ЛТИ-501 с частотой следования импульсов до 50 кГц, что позволило более эффективно применять метод счета фотонов. Нами была использована схема двухканального стробоскопического счета фотонов второй оптической гармоники от исследуемого кристалла и эталонного кристалла кварца с последующим нормированием сигнала второй оптической гармоники образца относительно эталона. Экспериментальная установка более подробно описана в работе [7].

Полированные образцы PMN оптического качества размерами $4 \times 4 \times 4$ мм³, вырезанные вдоль кристаллографических осей $[100]$, $[010]$, $[001]$, помещались в вакуумный криостат Oxford Instruments CF 104, в котором температура стабилизировалась с точностью $\pm 0,1$ К. Скорость охлаждения (или нагрева) кристаллов составляла ≈ 1 К/мин. Эксперименты по ГВГ проводились на термически деполяризованных образцах PMN . Деполяризация, или отжиг осуществлялись нагреванием кристаллов до 800 К и выдержкой при этой температуре 2 часа с последующим постепенным охлаждением (≈ 1 К/мин) до комнатной температуры.

Типичные температурные зависимости $I_{2\omega}(T)$ термически деполяризованных образцов PMN (см. рис. 1) при охлаждении и при нагреве указывают на особенности при температурах, близких 250, 170 и 110 К. Максимумы $I_{2\omega}(T)$ вблизи 250 и 170 К могут быть связаны с ранее обнаруженными измене-



Р и с. 1. Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники термически деполаризованного монокристалла магнийниобата свинца (а - нагрев, б - охлаждение).

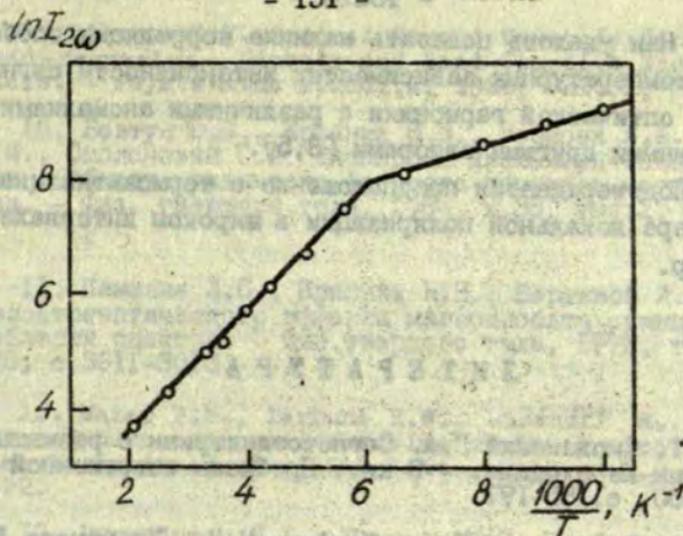
ниями структуры *PMN*, описанных в работах [2,3,5,10]. При нагревании охлажденного до 77 К кристалла *PMN* видно увеличение в $I_{2\omega}(T)$ по сравнению с ходом кривой при охлаждении. Максимум сигнала второй оптической гармоники вблизи 170 К, вероятно, обусловлен регулярностью микродоменной структуры при распаде "замороженного" (до 77 К) состояния кристалла, характеризующейся средними размерами микродоменов порядка когерентной длины l_k процесса ГВГ. Согласно данным работы [11], l_k для *PMN* оценивается величиной порядка 2 мкм. Такое явление наблюдалось [8] при распаде монодоменной структуры на равновесную полидоменную структуру в монокристалле титаната бария.

Интересно отметить, что выше температуры 110 К $I_{2\omega}(T)$ характеризуется нерегулярными осцилляциями, а ниже этой температуры весьма четко обнаруживается когерентный характер ГВГ в виде полос Мейкера [12]. Размытие или исчезновение полос Мейкера свидетельствует об определенной про-

странственно-временной неоднородности источников нелинейной поляризации, ответственной за ГВГ в кристалле. Появление полос Мейкера в *PMN* при температуре ниже 110 К может быть связано с определенным упорядочением замороженных хаотических источников нелинейной поляризации. Такое "замораживание", подобное случаю дипольного стекла [13], применительно к *PMN* обсуждается в работе [3], где предполагается, что роль диполей могут выполнять полярные области (микродомены). В первом приближении разрушение такого "замороженного" состояния дипольного стекла*, происходящее при нагреве кристалла *PMN*, может быть разделено на несколько этапов - термоактивированное разрушение исходного состояния с образованием разупорядоченных полярных областей и полная термическая деполяризация этих областей. Из существования последней стадии (высокотемпературной) указывает работа [14], в которой сообщается о том, что именно в разупорядоченных сегнетоэлектриках со структурой перовскита имеет место термоактивационный механизм разрушения полярных микрообластей. Границами отдельных термоактивационных механизмов локальной поляризации в низкотемпературной области, очевидно, являются температуры 190 и 260 К, а в особенности 110 К.

Существенно, что приложение внешнего электрического поля к кристаллу сильно сдвигает по шкале температур местонахождение различных особенностей на температурных зависимостях определенных физических величин [2], а порой делает невозможным выявление первичных механизмов полярного упорядочения. Сказанное относится также к ГВГ в кристалле *PMN* при внешнем электрическом поле [9]. Так, например, в области температур от 77 до 600 К при нагреве электрически поляризованных (поле $E = 10 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ при 77 К) обнаруживается плавный спад интенсивности второй оптической гармоники

* Понятие дипольного стекла более подробно рассмотрено в статье: Либертс Г.В., Кундзиньш М.А., Гейфман И.Н. Исследование генерации второй оптической гармоники в монокристаллах $K_{1-x}Li_xTaO_3$. См. наст. сб., с. 134.



Р и с. 2. Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники в координатах $\ln I_{2\omega} \sim 1/T$ при нагреве электрически поляризованного монокристалла магнитообата свинца.

ки, который выявляет особенности при графическом отображении в координатах $\ln I_{2\omega} \sim 1/T$ (рис.2). Как видно, излом кривой $\ln I_{2\omega} \sim 1/T$ соответствует температуре $T = 170$ К, характерной для аномалии $I_{2\omega}(T)$ неполяризованного кристалла. Следует отметить, что электрически поляризованное состояние кристалла *PMN* является мало стабильным и характеризуется, согласно аппроксимации $I_{2\omega} \sim \exp 2E/kT$, соответствующей термически активированному процессу, параметрами энергии разрушения $E = 0,02$ и $0,04$ эВ. Обратим внимание на то, что величина $E = 0,02$ эВ по порядку величины согласуется с энергией активации ионного релаксатора Кириллова и Исупова [15], рассмотренного при описании пьезоэлектрических свойств *PMN* в слабых полях.

Таким образом, проведенные нами эксперименты по ГВГ в монокристалле *PMN* позволили выявить ряд существенных особенностей в процессе полярного упорядочения в этом крист-

талле. Нам удалось показать наличие корреляции особенностей в температурных зависимостях интенсивности сигнала второй оптической гармоники с различными аномалиями, обнаруженными другими авторами [3,5].

Подтверждается предположение о термоактивационном характере локальной поляризации в широком интервале температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами. - В кн.: Проблемы современной физики. Л., 1980, с.185-197.
2. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Кузнецова Л.А., Камзина Л.С., Шмидт Г., Арндт Х. Фазовые переходы в кристаллах магнониобата свинца. - Физ.твёрдого тела, 1981, т.23, вып.5, с.1341-1346.
3. Крайник Н.Н. Физические явления в магнониобате свинца, - сегнетоэлектрике с размытым фазовым переходом. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1983, т.47, с.566-572.
4. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Трепаков В.А., Басинский А.В. Особенности фотолюминесценции кислородно-октаэдрических соединений при структурных фазовых переходах. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1980, т.44, с.1542-1544.
5. Фрицберг В.Я., Перро И.Т. Низкотемпературный фазовый переход в магнониобате свинца и твердых растворах на его основе. - Физ.твёрдого тела, 1978, т.20, вып.8, с.2549-2551.
6. Ахманов С.А. Нелинейная оптика: новые результаты и проблемы. - Природа, 1978, №9, с.15-25.
7. Либертс Г.В., Фрицберг В.Я. Выявление упорядочения в параэлектрической фазе кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков методом ГВГ. - В кн.: Физические свойства сегнетоэлектрических материалов. Рига, 1981, с.78-89.
8. Стефанович С.Д., Веневцев Ю.Н. Использование метода генерации второй оптической гармоники оптического излучения для выявления и изучения материалов с сегнето- и антисегнетоэлектрическими свойствами. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, с.537-547.

9. Liberts G.V. Optical Second Harmonic Generation in Lead-Magnesium Niobate and Lead-Scandium Niobate Crystals. - *Phys.status solidi*, a, 1980, vol.61, p.K43-K46.
10. Бовтун В.П., Крайник Н.Н., Маркова Л.А., Поплачко В.М., Смоленский Г.А. Дисперсия диэлектрической проницаемости в области размытого фазового перехода магнониобата свинца. - *Физ. твердого тела*, 1984, т.26, вып.2, с.378-381.
11. Камзина Л.С., Крайник Н.Н., Бережной А.А. Дисперсия электрооптического эффекта магнониобата свинца в видимой области спектра. - *Физ. твердого тела*, 1973, т.15, вып.10, с.3011-3013.
12. Maker P.D., Terhune R.W., Wisenoff M., Savage C.M. Effects of Dispersion and Focusing of the Production of Optical Harmonics. - *Phys.Rev.Lett.*, 1962, vol.8, № 1, p.21-22.
13. Вугмейстер В.Е., Глинчук М.Д. Особенности кооперативного поведения параэлектрических дефектов в сильно поляризуемых кристаллах. - *Ж.эксперим.и теор. физ.*, 1980, т.79, вып.3, с.947-952.
14. Liberts G.V., Fritsberg V.J. SHG Investigations in the Paraelectric Phase of Perovskite Type Ferroelectrics. *Phys.status solidi*, a, 1981, vol.67, p.K81-K84.
15. Kirillov V.V., Isupov V.A. Relaxation Polarization of $Pb_{1-x}Mg_{x/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) - a Ferroelectric with a Diffused Phase Transition. - *Ferroelectrics*, 1973, vol.5, p.3-9.

Статья поступила 26 января 1984 года.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$

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

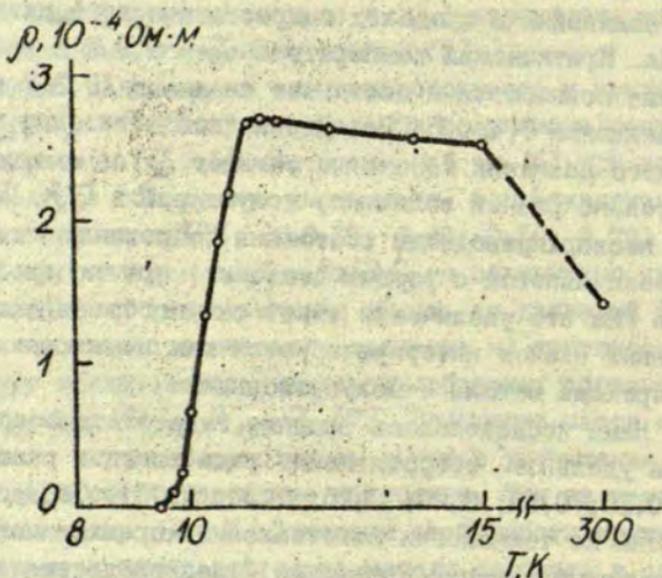
Сверхпроводимость в $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$ (BPB) выявлена в области концентраций $0 < x < 0,35$ [1-4]. Максимальной критической температурой $T_K \sim 13$ К обладают составы с $x \sim 0,25$, что является рекордным значением для соединений, не содержащих атомов переходных металлов. Рентгеновские исследования показали, что BPB имеет перовскитовую структуру и при комнатной температуре составы с $x < 0,4$ характеризуются псевдомоноклинным искажением ячейки [5].

Влияние давления на электропроводность и критическую температуру T_K в BPB изучено мало, а полученные результаты противоречивы [6,7,9]. Авторами работы [6] при комнатной температуре обнаружено уменьшение сопротивления керамических образцов BPB ($x=0,35; 0,40; 0,50; 0,70$) с ростом одноосного давления. Для $VaPbO_3$ не обнаружено существенного изменения сопротивления вплоть до давлений 10 ГПа [6]. Влияние гидростатического давления на критическую температуру исследовалось на порошкообразных образцах состава $Va_{0,9}K_{0,1}Pb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$ [7]. Замещение части ионов бария ионами калия производилось с целью уменьшения ширины перехода в сверхпроводящее состояние. Тем не менее переход имел ширину $\Delta T > 4$ К. Авторами этой работы критическая температура определяется по началу перехода в сверхпроводящее состояние при измерении индуктивного сигнала. Обнаружен линейный сдвиг T_K с ростом гидростатического давления до 4,5 ГПа. Скорость сдвига $dT_K/dp = -2,9 \cdot 10^{-3}$ К·ГПа⁻¹, на основании чего сделан вывод о том,

что высокие T_K в *BPB* могут обуславливать электроны *d*-зоны. Однако такой вывод противоречит результатам измерений критических магнитных полей [4] и расчетам электронной структуры в *BPB* [8]. Авторами работы [9] исследовалось влияние гидростатического давления на сопротивление и критическую температуру керамических образцов состава $BaPb_{0,8}Bi_{0,2}O_3$. Образцы имели температуру начала перехода в сверхпроводящее состояние 9,9 К, ширину перехода $\Delta T \sim 6$ К, отрицательный температурный коэффициент сопротивления и удельное сопротивление при комнатной температуре $\rho \sim 10^{-3}$ Ом·м. Сравнение этих характеристик с данными других авторов [4, 10] указывает на невысокое качество использованных в работе [9] образцов. Сами авторы [9] указывают на возможное отклонение от стехиометрии, особенно по кислороду. Отметим, что в [9] T_K отождествляется с температурой начала перехода в сверхпроводящее состояние, регистрируемого резистивным способом. Установлено, что зависимость $T_K(p)$ нелинейна в пределах гидростатического давления до 2,0 ГПа. Критическая температура $T_K = 9,9$ К с увеличением давления повышается и достигает значения 10,3 К в интервале давления 0,4–0,5 ГПа. Дальнейшее повышение гидростатического давления монотонно снижает T_K со скоростью, приблизительно равной величине, полученной в [7]. Показано, что в несверхпроводящем состоянии сопротивление образцов *BPB* увеличивается с ростом давления, причем при значении $\sim 0,45$ ГПа это увеличение имеет скачкообразный характер. Указанный скачок интерпретируется как возможное следствие перехода металл – полупроводник.

Нами исследовалось влияние гидростатического давления на удельное сопротивление ряда твердых растворов *BPB* ($x = 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 1,00$). Образцы были получены по технологии изготовления керамики методом термохимической реакции в твердой фазе, предварительно синтезируя $BaPbO_3$ и $BaBiO_3$. В качестве исходных компонентов для синтеза использовались оксиды BaO_2 , PbO_2 и Bi_2O_3 . Плотность керамики составляла ~ 90 % от максимальной теоре-

тической плотности, средний размер зерна - 6 мкм. По рентгеноструктурным данным все составы были однофазными со структурой перовскита. Образцы шлифовались до размеров $2 \times 2 \times 20 \text{ мм}^3$. Electroды наносились вжиганием серебряной пасты. Перед измерениями образцы отжигались в воздухе при 550°C в течение 6 часов для снятия механических напряжений и удаления кислородных вакансий [11]. Удельное сопротивление при комнатной температуре и критические температуры для всех составов близки к данным работы [4]. Температурный коэффициент сопротивления положителен у составов с $x \leq 0,20$ и отрицателен у составов с $x \geq 0,25$. Критерием качества сверхпроводящей керамики может служить также ширина перехода в сверхпроводящее состояние ΔT [10]. Все исследованные нами образцы имели $\Delta T < 1,4 \text{ K}$. В качестве примера на рис. I показан переход в сверхпроводящее со-



Р и с. I. Зависимость удельного сопротивления от температуры для твердого раствора $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$.

стояние для состава $BaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$. Принимая в качестве T_K среднюю из температур, при которых удельное сопротивление образца ρ имеет значения 0,1 и 0,9 от значения ρ_0 в несверхпроводящем состоянии, критическая температура $T_K = (10,35 \pm 0,05)$ К, ширина перехода $\Delta T = 0,9$ К.

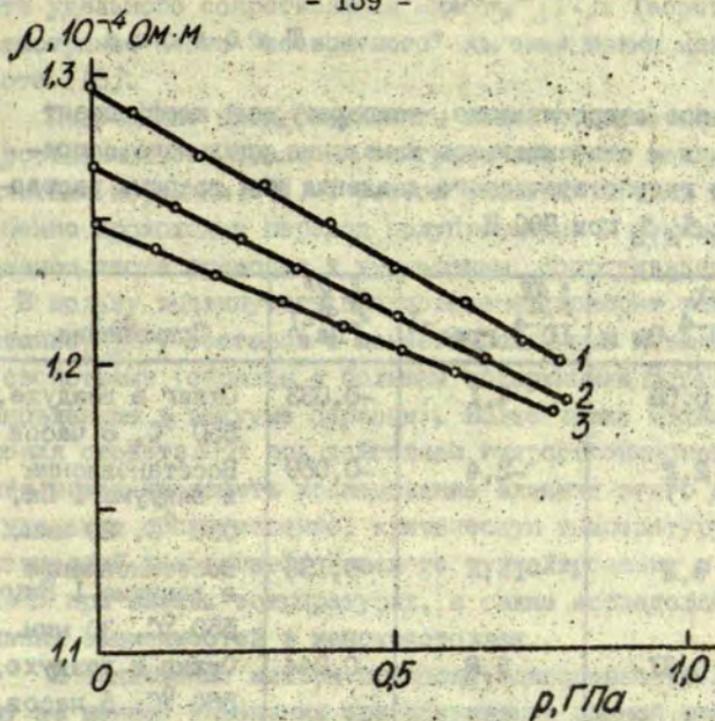
Известно, что свойства керамики BPB существенно меняются при наличии в образце кислородных вакансий, которые можно создать восстановлением керамики в вакууме [II-III]. Мы исследовали влияние гидростатического давления на удельное сопротивление отдельных составов восстановленной керамики BPB . Процесс восстановления приводит к возрастанию удельного сопротивления, изменению температурного коэффициента сопротивления (для восстановленных образцов $\frac{d\rho}{dT} < 0$) и меняет другие физические свойства керамики [II]. Для выяснения причин изменения сопротивления образцов в процессе восстановления были проведены измерения э.д.с. Холла для двух групп образцов BPB : отожженных в воздухе и восстановленных в вакууме. Отжиг в воздухе производился при 550°C в течение 6 часов. Восстановление производилось в вакууме 1 Па при 550°C в течение 10-30 минут. Основные результаты измерений заключаются в следующем. Для восстановленного в вакууме образца керамики $BaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$ концентрация носителей тока $n = 1,8 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, удельное сопротивление $\rho = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, а для отожженного в воздухе образца того же состава $n_0 = 4,6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, $\rho_0 = 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Отношение удельных сопротивлений $\rho/\rho_0 = 7,5$, отношение концентраций носителей тока $n_0/n = 2,6$. Последнее свойство показывает, что после восстановления, кроме концентрации, меняется также и подвижность носителей тока. По-видимому, процесс восстановления связан с диффузией кислорода из кристаллической решетки образца, причем диффузия происходит в основном по границам зерен керамики и затрагивает внешние слои зерен. В результате на этих границах образуются барьерные слои с полупроводниковыми свойствами, что уменьшает подвижность носителей тока и делает керамику неоднородной. Доказательством наличия

полупроводниковых барьерных слоев на границах зерен служит обнаруженное джозефсоновское туннелирование в гранулированных пленках *BPB* [14] и множественное джозефсоновское туннелирование в объемных образцах керамики *BPB* [15]. На неоднородность восстановленной керамики указывает также уширение перехода в сверхпроводящее состояние. Для образцов керамики $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ получены следующие результаты: для образца, отожженного в воздухе при 550 °С в течение 6 часов, $T_K = 10,4$ К, ширина перехода $\Delta T = 0,9$ К, а для восстановленного в вакууме 1 Па при 500 °С в течение 10 минут - $T_K = 8,3$ К, $\Delta T = 3,1$ К.

Изучение влияния гидростатического давления на удельное сопротивление твердых растворов *BPB* проводилось на установке высокого давления УВД-15000. Давление измерялось манганиновым манометром сопротивления (класс точности 0,6). Температура менялась в пределах от 20 до 150 °С. Стабилизация температуры в измерительной ячейке не хуже 0,1 К во всем интервале прилагаемых давлений 0-0,8 ГПа. Передающая давление среда - кремнийорганическая жидкость ПЭС-В2. Электропроводность измерялась четырехконтактным способом в режиме постоянного тока.

Нами установлено, что для всех исследованных составов твердых растворов *BPB* (отожженных и восстановленных) удельное сопротивление линейно уменьшается с увеличением гидростатического давления. В качестве примера приводим зависимость $\rho(T)$ для состава $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ при различных температурах (рис.2). Относительное изменение удельного сопротивления $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp}$ образцов *BPB* возрастает с увеличением доли компонента $BaBiO_3$, т.е. с изменением типа проводимости. Напомним, что $BaBiO_3$ узкозонный полупроводник с $\rho \sim 10^2$ Ом·м, а $BaPbO_3$ обладает металлической проводимостью с $\rho \sim 10^{-5}$ Ом·м). Восстановление также приводит к росту $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp}$. Результаты приведены в таблице.

Для составов с $\frac{dp}{dT} > 0$ в интервале температур 300-450 К $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp}$ практически не меняется, а для составов с $\frac{dp}{dT} < 0$ с повышением температуры $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp}$ уменьшается. Например, для



Р и с. 2. Зависимость удельного сопротивления от гидростатического давления для твердого раствора $BaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$.

Кривая 1 - при 300 К; 2 - при 350 К; 3 - при 420 К.

$BaPb_{0,75}Bi_{0,25}O_3$ при 300 К $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp} = -0,102 \text{ ГПа}^{-1}$, а при 420 К - $0,068 \text{ ГПа}^{-1}$. Нами не обнаружено повышение удельного сопротивления от гидростатического давления и скачок сопротивления образца при 0,45 ГПа, о которых сообщалось в работе [9]. Мы предполагаем, что противоположный результат работы [9] связан с использованием неоднородных образцов. В этом случае зависимость свойств образцов от гидростатического давления в целом может определяться чувствительностью к этому давлению небольших количеств примесной фазы. Роль неоднородностей рассмотрена в работе [16], где

Т а б л и ц а

Удельное сопротивление, температурный коэффициент сопротивления и относительное изменение удельного сопротивления от гидростатического давления для твердых растворов $Ba_{1-x}Pb_xV_2O_7$ при 300 К

Состав, x	ρ , 10^{-4} Ом·м	$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$, 10^{-4} град $^{-1}$	$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp}$, ГПа $^{-1}$	Примечания
0,10	0,08	4,1	-0,033	Отжиг в воздухе, 550 °С, 6 часов
0,10	2,2	-2,4	-0,089	Восстановление в вакууме 1 Па, 550 °С, 20 мин.
0,10	9,2	-11,2	-0,136	Восстановление в вакууме 1 Па, 550 °С, 30 мин.
0,15	0,31	3,8	-0,044	Отжиг в воздухе, 550 °С, 6 часов
0,20	0,75	1,2	-0,069	Отжиг в воздухе, 550 °С, 6 часов
0,25	1,3	-2,5	-0,102	Отжиг в воздухе, 550 °С, 6 часов
0,30	2,1	-8,1	-0,142	Отжиг в воздухе, 550 °С, 6 часов
1,0	$1,2 \cdot 10^6$	-250	-0,615	Отжиг в воздухе, 550 °С, 6 часов

на основе экспериментальных данных показано, что особенности технологии получения образцов могут коренным образом менять характер электр проводности системы BPB . Из-за большого количества (3-5 %) неперовскитовой фазы в образцах BPB может привести к нежелательному переходу в сверхпроводящее состояние с характерным минимумом на температурной зависи-

мости удельного сопротивления ниа T_K [17]. Теоретическое рассмотрение этого "возвратного" явления можно найти в работе [18].

Полученные нами результаты можно объяснить влиянием гидростатического давления на граничные слои между кристаллитами керамики BPB . С ростом давления в этих слоях постепенно происходит переход полупроводник - металл, что в конечном итоге приводит к уменьшению сопротивления образца. В пользу выдвинутого предположения говорит также возрастание $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp}$ у составов с менее выраженными металлическими свойствами (образцы с большим содержанием $BaBiO_3$ и восстановленные в вакууме образцы). Более четко механизм изменения свойств BPB под действием гидростатического давления может прояснить исследование влияния этого давления на удельное сопротивление, критическую температуру T_K и критический ток джозефсоновского туннелирования в керамике BPB при низких температурах, а также исследование аномальных зависимостей в монокристаллах.

В заключение авторы приносят благодарность Л.А.Шебину за ценные замечания при обсуждении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Богатко В.В., Веневцев Д.Н. Сверхпроводимость $BaPbO_3$. - Физ. твердого тела, 1980, т.22, вып.4, с.1211-1212.
4. Thanh T.D., Koma A., Tanaka S. Superconductivity in the $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ System. - Appl.Phys., 1980, vol.22, p.205-212.

5. Shebanov L.A., Fritsberg V.Ya., Gaevskis 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.
6. Clark J.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.
7. Chu C.W., Huang S., Sleight A.W. Hydrostatic Pressure Effect on T_c of $Ba_{0.9}K_{0.1}Pb_{0.25}Bi_{0.25}O_3$. - Solid State Commun., 1976, vol.19, p.977-979.
8. Mattheiss L.F., Hamman D.R. Electronic Structure of $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. - Phys. Rev. B, 1983, vol.28, N 8, p.4227-4241.
9. Wu K.M., Meng B.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.
10. Гаевскис А.П., Шебанов Л.А. Сверхпроводимость в системе твердых растворов $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. - В кн.: Структура и свойства сегнетоэлектриков. Рига, 1983, с.31-57.
11. Гаевскис А.П., Шебанов Л.А. Влияние восстановления на свойства керамики $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. - Тезисы докладов II Всесоюзной конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. М., 1983, с.176.
12. 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.
13. 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.
14. Enomoto T., 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.1661-1664.
15. Белоус Н.А., Габович А.М., Леженко И.В. и др. Множественное туннелирование в трехмерной гранулированной системе $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. - Письма в ЖТФ, 1982, т.8, вып.17, с.1075-1078.

16. Калване А.И., Фреймане М.Ж., Шебанов Л.А., Гаевскис А.П. Физико-химические исследования системы $Va Pb_{1-x} Bi_x O_3$. - Тезисы докладов 4-го Северо-западного научно-технического межведомственного семинара. Рига, 1980, с.91.

17. Шебанов Л.А., Гаевскис А.П., Калване А.И., Бородаенко Н.И. Температурные зависимости кристаллографических параметров и электрофизических свойств твердых растворов системы $Va Pb_{1-x} Bi_x O_3$. - В кн.: Актуальные проблемы сегнетоэлектрических фазовых переходов. Рига, 1983, с.80-96.

18. Šimanek E. Origin of the Resistivity Minima in Granular Superconductors. - Phys.Rev.B, 1982, vol.25, N 1, p.237-244.

Статья поступила 25 октября 1983 года.

ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИОННЫХ ВОЛН ПЕРИОДИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Э.Э.Клотинш, Ю.Я.Котлерис, И.Т.Перро
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Работа посвящена описанию электромеханических процессов в сегнетоэлектрических материалах в неполярной фазе, когда связь упругих и электрических процессов обусловлена зависимостью диэлектрической проницаемости от деформаций. В прикладном аспекте интерес к таким процессам вызван успехами в разработке и исследовании сегнетоэлектрических материалов [1,2], а также их применением, например, в электрооптике, где электрострикция оказывает влияние на динамические характеристики устройств из керамики ЦТСЛ [3]. В теоретическом аспекте интерес представляет как определение значений компонент тензора электрострикции [2], так и описание электрострикционных волн. В настоящей работе проведен анализ электрострикционных колебаний в пластине с электропроводящими поверхностями и показано, что наряду с вынужденными колебаниями под воздействием внешней переменной электрической силы в пластине могут существовать параметрически возбужденные колебания.

Описание электрострикционных волн основано на использовании уравнений эластодинамики

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \text{Div} \mathcal{E} \quad (1)$$

и электростатики

$$\text{div} D = 0, \quad (2)$$

где \mathcal{E} , ρ_0 , u , D - механическое напряжение, плотность, смещение и индукция, соответственно. Для определения связи на-

пряжения и индукции свободная энергия записывается в виде

$$F = \int_L \frac{Cs^2}{2} dx + \int_L \frac{E \cdot D}{2} (1+s) dx, \quad (3)$$

где C - упругая постоянная и $s = \frac{\partial u}{\partial x}$ деформация. Множитель $(1+s)$ во втором интеграле обусловлен переходом к системе координат Лагранжа. Связь между напряженностью поля и индукцией с учетом электрострикции задается в виде $D = \epsilon_0 E(\alpha + ps)$, где p, ϵ_0, α - коэффициент электрострикции, диэлектрическая проницаемость вакуума, диэлектрическая постоянная. Учет следующих членов разложения индукции по степеням деформации приводит лишь к перенормировке коэффициента электрострикции. Механическое напряжение равно вариации свободной энергии по деформации при постоянной температуре и постоянной электрической индукции

$$\sigma = \left. \frac{\delta F}{\delta s} \right|_{\delta T = \delta D = 0} = Cs + \frac{D}{2\epsilon_0} \frac{\partial}{\partial s} [E(D, s)(1+s)] = Cs + \frac{D^2}{2\epsilon_0} \frac{\alpha - p}{(\alpha + ps)^2}. \quad (4)$$

Для пластины толщиной $2a$ с токопроводящими поверхностями граничные условия задаются соотношением $\sigma(\pm a) = 0$, индукция связана с приложенным напряжением соотношением Кирхгофа

$$U(t) = \int_{-a}^a \frac{D(t)(1+s)}{\epsilon_0(\alpha + ps)} dx. \quad (5)$$

Для удобства вводятся обозначения $U^* = \frac{p}{\alpha} U$; $\frac{C}{\rho_0} = V_0^2$; $D = D_0 f(t)$,

где $|f(t)|_{\max} = 1$, а $\alpha = \frac{D_0 p(p-\alpha)}{2\epsilon_0^2 \alpha^3 C} \ll 1$ является малым

параметром. В результате исходная система уравнений (1), (2) преобразуется к виду

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = V_0^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} - \alpha f^2(t) \frac{1}{(1 + \frac{\partial u}{\partial x})^2} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

с граничными условиями

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \alpha f^2(t) \frac{1}{(1 + \frac{\partial u}{\partial x})^2} ; \quad x = \pm a \quad (8)$$

$$f(t) = \frac{\rho U(t)}{D_0} \frac{1}{\int_{-a}^a (\frac{\rho}{\alpha} + \frac{\partial u}{\partial x}) / (1 + \frac{\partial u}{\partial x}) dx} \quad (9)$$

Система уравнений (6) и (7) является нелинейной, и ее анализ еще более усложняется тем, что граничные условия для u и связь между $f(t)$ и $U(t)$ также является нелинейной. Однако, для волн малой амплитуды $\frac{\partial u}{\partial x} \ll 1$ выражения (6)–(9) можно линеаризовать и свести к виду

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = V_0^2 (1 + 2\alpha f^2(t)) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} ; \quad (6a)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \alpha f^2(t) ; \quad f(t) = \frac{\alpha_0 x}{D_0} \cdot \frac{U(t)}{2a} \quad (8a)$$

Уравнение (6a) описывает волну в среде с переменной во времени скоростью звука, поэтому его решения в известном смысле аналогичны решениям волновых задач в пространственно-периодических средах [4]. Однако, в данном случае ввиду притока энергии для получения стационарных решений необходимо дополнительно учесть диссипацию добавлением к левой части (6a) члена $2\gamma \frac{\partial u}{\partial t}$, где γ имеет смысл постоянной затухания. Точное решение (6a) можно получить методом разделения переменных, что сводит задачу к системе двух независимых уравнений

$$\ddot{T} + 2\gamma \dot{T} + \omega^2 [1 + \alpha(1 + \cos 2\Omega t)] T = 0 ; \quad (10)$$

$$X'' + \kappa^2 X = 0, \quad (II)$$

где введены обозначения $\omega^2 = V_0^2 \kappa^2$ (κ^2 - постоянная разделения) в предположении, что приложенное напряжение меняется по гармоническому закону $U(t) \sim \cos \Omega t$. Однородные граничные условия второго рода $\frac{\partial u}{\partial x} = 0$ дают собственные значения $\kappa_n = n\kappa_0$, $\kappa_0 = \frac{\pi}{2a}$ и соответственно $\omega_n = \kappa_n V_0$. Уравнение (10) посредством подстановки сводится к каноническому виду уравнения Матье [5]

$$\frac{d^2 A}{d\xi^2} + [a + \eta \cos 2\xi] A = 0; \quad (12)$$

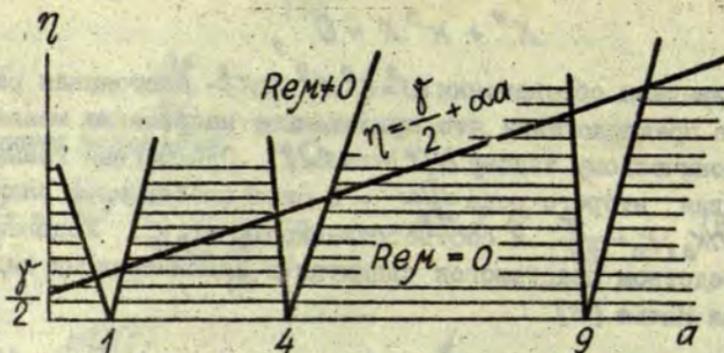
$$\xi = \Omega t, \quad a = \frac{\omega^2(1+\alpha) - \gamma^2}{-\Omega^2};$$

$$\eta = \frac{\alpha \omega^2}{\Omega^2}, \quad T(t) = e^{-\gamma t} A(\Omega t). \quad (13)$$

Общее решение (13) имеет вид [4]

$$A(\xi) = e^{\mu(a; \eta) \xi} F(\xi), \quad (14)$$

где $F(\xi)$ - периодическая с периодом π - функция, а μ - характеристический показатель, зависящий от a и η ; причем $\mu(a, 0) = \sqrt{-a}$. В зависимости от значений a и η характеристический показатель μ является чисто мнимым или комплексным. Очевидно, что условием получения незатухающих решений будет $\text{Re} \mu > \gamma/2$, т.е. параметрическое возбуждение электрострикционных колебаний будет иметь место, во-первых, только для значений a и η , попадающих в область комплексных μ (рис.), во-вторых, при выполнении условия $\text{Re} \mu > \gamma/2$. При частотах возбуждения $\Omega \gg \frac{1}{\delta}$ параметры η и a связаны соотношением $\eta = \alpha a$, как показано на рис. Различные собственные частоты ω_n будут изображаться на линии $\eta = \alpha a$ характеристическими точками с абсциссами $a_n = \frac{\omega_n^2}{\Omega^2} (1 + \alpha)$. В случаях, когда характеристические точки попадают в незатухающие области



Р и с. Области мнимых (заштрихованные) и комплексных (незаштрихованные) значений характеристического показателя.

(см. рис.), что соответствует $Re \mu \neq 0$, возможно усиление моды колебаний с данной собственной частотой. Итак, решение линейной системы (6а), (9а) становится экспоненциально растущим, если $Re \mu > \frac{\gamma}{2}$. При этом со временем нарушится условие $\frac{\partial \mu}{\partial x} \ll 1$ и колебания будут описываться нелинейной системой (6)–(9). Физически это означает, что при $Re \mu > \frac{\gamma}{2}$ собственные колебания пластины будут усиливаться. По мере увеличения их амплитуды начнут проявляться нелинейные эффекты, которые и приведут к ограничению амплитуды колебаний.

Интересно, что может возбуждаться мода с частотой приложенного напряжения; последнее свойство обычно наблюдается в материалах с линейным пьезоэффектом. Нами показано, что параметрическое возбуждение такой моды возможно также в электрострикционных материалах с центром симметрии, исключая возможность пьезоэффекта. В качестве экспериментального подтверждения вышеприведенного теоретического рассмотрения сошлемся на известный эксперимент [3], в котором обнаружены колебания образца из сегнетоэлектрической керамики ЦТСЛ 10 в неполярной фазе, когда частота возбуждающего напряжения близка именно к частоте собственных механических колебаний образца. Расчет показывает, что в случае возбуждения колебаний с частотой $\Omega \approx \omega_0$, параметр $\alpha \approx 1$ и

характеристическая точка попадает в первую незаштрихованную область (см. рис.). Характеристический показатель, полученный из условия равенства нулю определителя Хилла [5], при малых η равен

$$\mu = \frac{\eta}{4} \pm i \left(1 - \frac{\eta^2}{64}\right). \quad (15)$$

Тогда условие возбуждения моды с частотой ω_0 определяется неравенством

$$\frac{Q^2(\alpha^2 - 4\varepsilon^2)}{16} > 1, \quad (16)$$

где $Q = \frac{\omega_0}{\gamma}$ - механическая добротность, а $\varepsilon = \frac{\Omega - \omega_0}{\omega_0}$ - расстройка частоты возбуждения. Экспериментальное обнаружение порога возбуждения, согласно (16), может послужить аргументом в пользу предположения о том, что генерация "субгармоники" обусловлена вышеизложенным параметрическим механизмом.

Анализ показывает, что для параметрического возбуждения последующих мод собственных колебаний требуется выполнение неравенства, более сильного чем (16)

$$\frac{Q^2(\alpha^2 - 4\varepsilon^2)}{16} > n^2, \quad (17)$$

где n - номер моды с частотой $\omega_n = n\omega_0$. Предлагаемый анализ электрострикционных волн применим не только для гармонического, но и для любого периодического приложенного напряжения, в том числе для важного в приложениях импульсного напряжения. Формально это приводит к зависимости характеристического показателя от параметров управляющих импульсов и открывает новые возможности для управления электрострикционными волнами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пуриньш Э.Х., Фрицберг В.Я. Исследование электрострикции в неполной фазе у сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1974, т.189, с.161-180.

2. Uchino K., Nomura S., Cross L.E., Newnham R.E. Electrostrictive Effects in Potassium Tantalate. - Ferroelectrics, 1981, vol.38, p.825-828.

3. Озолиньш М.П. Исследование процесса установления двупредомления и поляризации в прозрачной керамике ЦТСЛ в области квазисегнетоэлектрической фазы. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с.115-126.

4. Виноградова М.Б., Руденко О.В., Сухоруков А.П. Теория волн. М., 1979. 384 с.

5. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М., 1961. 704 с.

Статья поступила 1 марта 1984 года.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Э.Х.Биркс

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В последнее время значительно возрос интерес к изучению электрокалорического эффекта (ЭКЭ), что объясняется главным образом перспективами использования этого эффекта в малогабаритных преобразователях энергии и разного рода криогенных устройствах [1,2]. Для успешного решения конкретных прикладных задач первостепенное значение приобретает целенаправленный поиск новых материалов. Такими, в частности, являются твердые растворы $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$, легированные ниобием. Согласно [3], в $Pb(Zr_{0.455}Sn_{0.455}Ti_{0.09})O_3$ при индуцированном электрическим полем фазовом переходе (ФП) из анти- в сегнетоэлектрическое состояние изменение температуры вследствие ЭКЭ достигает $1,2^\circ C$ (в поле $E \sim 20$ кВ/см). Дальнейшая оптимизация составов и технологии изготовления позволила увеличить ΔT указанных материалов до значения $2,6^\circ C$ [4], намного превышающего величину ЭКЭ других веществ, исследованных до настоящего времени. Ввиду этого возникает вопрос, является ли столь большая величина ЭКЭ в твердых растворах $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ исключением или можно ожидать высоких значений ΔT также для других материалов.

В предлагаемой работе предпринята попытка описания ЭКЭ на основе анализа общих свойств поведения адиабатически изолированной системы. В рамках рассмотренного подхода аномально большая величина ЭКЭ в твердых растворах $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ интерпретируется как следствие индуцированного электрическим полем ФП первого рода в адиабатически изолированной системе.

Изменение температуры адиабатически
изолированной системы

Рассмотрим термодинамическую систему с n независимыми переменными T, A_1, \dots, A_{n-1} , где A_i представляет либо обобщенную силу, либо обобщенную координату. Полный дифференциал энтропии в рассматриваемом случае имеет вид:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{A_1, \dots, A_{n-1}} dT + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial S}{\partial A_i} \right)_{T, A_1, \dots, A_{i-1}, A_{i+1}, \dots, A_{n-1}} dA_i \quad (I)$$

Для адиабатически изолированной системы ($dS = 0$) посредством (I) одну из переменных можно выразить через остальные $n-1$. Таким образом число независимых переменных в этом случае сокращается на одну. Этой "зависящей" переменной становится температура, поскольку в отличие от других переменных непосредственное изменение температуры (за счет подвода системе тепла) запрещается условием адиабатичности. Итак

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{A_1, \dots, A_{n-1}} dT + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial S}{\partial A_i} \right)_{T, A_1, \dots, A_{i-1}, A_{i+1}, \dots, A_{n-1}} dA_i = 0, \quad (2)$$

откуда, учитывая соотношение

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{A_1, \dots, A_{n-1}} = \frac{C_{A_1, \dots, A_{n-1}}}{T}, \quad (3)$$

где $C_{A_1, \dots, A_{n-1}}$ — теплоемкость системы при постоянных A_1, \dots, A_{n-1} , получаем для изменения температуры системы

$$dT = - \frac{T}{C_{A_1, \dots, A_{n-1}}} \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial S}{\partial A_i} \right)_{T, A_1, \dots, A_{i-1}, A_{i+1}, \dots, A_{n-1}} dA_i \quad (4)$$

Выражение (4) можно интерпретировать следующим образом: изменение температуры в адиабатически изолированной системе определяется необходимостью компенсации изменения энтропии системы, вызванного изменением независимых переменных. В частности, на основе (4) можно сформулировать и хорошо известный закон Гей-Люссака для идеального газа.

Далее проследим за поведением адиабатически изолированной системы, испытывающей ФП первого рода. Как известно, ФП первого рода происходит при равенстве химических потенциалов (μ_i) двух фаз в точке с определенными значениями температуры и обобщенных сил:

$$\mu_1(T_c, A_{1c}, \dots, A_{n-1,c}) = \mu_2(T_c, A_{1c}, \dots, A_{n-1,c}), \quad (5)$$

где A_{ic} - набор значения обобщенных сил, удовлетворяющих равенству (5). Кроме того, частные производные первого порядка от μ_1 и μ_2 по температуре, а также по некоторым обобщенным силам в точке ФП должны различаться на конечную величину:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{A_{1c}, \dots, A_{n-1,c}} - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{A_{1c}, \dots, A_{n-1,c}} = \Delta S^{\text{ФП}}; \quad (6a)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial A_i}\right)_{T_c, A_{1c}, \dots, A_{i-1,c}, A_{i+1,c}, \dots, A_{n-1,c}} - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial A_i}\right)_{T_c, A_{1c}, \dots, A_{i-1,c}, A_{i+1,c}, \dots, A_{n-1,c}} = \Delta a_i^{\text{ФП}}, \quad (6b)$$

где a_i - обобщенная координата, соответствующая обобщенной силе A_i .

Поскольку при ФП первого рода происходит изменение химического потенциала системы, уравнения (6a и 6b) определяют скачки энтропии и ряда обобщенных координат в точке ФП. Следует подчеркнуть, что эти скачки определены при фиксированных значениях всех независимых переменных и поэтому не зависят от пути подхода системы к ФП.

В большинстве случаев подход к ФП осуществляется непосредственным изменением температуры, т.е. путем подвода системе тепла. Тогда при ФП происходит хорошо известное поглощение скрытой теплоты, связанной со скачком энтропии системы выражением

$$\Delta Q^{\text{ФП}} = T \Delta S^{\text{ФП}}. \quad (7)$$

Если, однако, происходит ФП в адиабатически изолированной системе, необходимо выполнение условия $\Delta S = 0$. Поэтому, аналогично выше рассмотренному случаю, для компенсации скачка энтропии системы должен появиться вклад в общую энтропию системы, обусловленный изменением температуры:

$$\Delta S^T = \Delta S^{\text{ФП}}$$

или

$$\frac{C_{A_1, \dots, A_{n-1}} \Delta T^{\text{ФП}}}{T_C} = \Delta S^{\text{ФП}} \quad (8)$$

Подчеркнем, что $C_{A_1, \dots, A_{n-1}}$ определена согласно (3) и в точке ФП не содержит аномальной части, так как скрытой теплоты в этом случае нет. Таким образом, в адиабатически изолированной системе скачок энтропии при ФП первого рода приводит к скачку температуры системы. Такое явление, например, наблюдается при адиабатическом переходе He^4 из твердого в жидкое состояние под давлением [5].

Посредством уравнения Клапейрона - Клаузиуса, подставляя $\Delta S^{\text{ФП}}$ согласно (8), $\Delta T^{\text{ФП}}$ можно выразить через другие характеристики ФП:

$$\frac{dA_i}{dT} = \frac{\Delta S^{\text{ФП}}}{\Delta a_i^{\text{ФП}}}; \quad (9)$$

$$\Delta T^{\text{ФП}} = \frac{T}{C_{A_1, \dots, A_{n-1}}} \frac{dA_i}{dT} \Delta a_i^{\text{ФП}} \quad (10)$$

Кроме того, учитывая (7), легко получить связь между $\Delta T^{\text{ФП}}$ и скрытой теплотой перехода:

$$C_{A_1, \dots, A_{n-1}} \Delta T^{\text{ФП}} = \Delta Q^{\text{ФП}} \quad (11)$$

Как известно, скрытая теплота перехода интерпретируется как энергия, необходимая для перестройки структуры системы при ФП. С этой точки зрения скачок температуры при ФП первого рода адиабатически изолированной системы можно рассматривать как источник энергии, необходимой для перестройки структуры при ФП.

Описание электрокалорического эффекта

Электрокалорический эффект заключается в изменении энтропии системы при помещении ее в электрическое поле [6]. Если в качестве независимых переменных системы выбраны температура и электрическое поле (E), полный дифференциал энтропии имеет вид:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE \quad (12)$$

При такой записи ЭКЭ описывается вторым слагаемым в (12).

Несмотря на то, что условие адиабатичности не является необходимым для ЭКЭ, экспериментальное определение эффекта сводится именно к выполнению этого условия, поскольку определение изменения температуры при $dS = 0$ гораздо проще измерения передачи соответствующего тепла в изотермическом процессе. Таким образом, при изучении ЭКЭ мы имеем дело с адиабатически изолированной системой, представляющей собой частный случай описанной в предыдущем разделе системы с выбранной в качестве независимой переменной E . Тогда на основе (3) и (12) получаем

$$dT = \frac{T}{C_E} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE$$

или, учитывая, что $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$,

$$dT = \frac{T}{C_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (13)$$

Это одна из форм записи основного уравнения ЭКЭ. С разными способами получения этого уравнения можно ознакомиться в [6-9].

На основе литературных данных (см., напр., [3, 10, 11]) можно предположить, что величина ЭКЭ, определяемая согласно (13), при непрерывном изменении $\Delta S(E)$ реально не превышает значений порядка $0,5^\circ\text{C}$. В основном это вызвано более или менее резким уменьшением $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ по мере увеличения E .

Рассмотрим ФП, индуцированный электрическим полем. В этом случае при определенной величине $E = E_c$ произойдет ФП первого рода в полярное состояние. Характерным признаком такого перехода являются двойные петли гистерезиса $P(E)$. Для адиабатически изолированной системы, испытывающей ФП первого рода, справедливо (8), следовательно, при критической величине электрического поля E_c температура системы скачком изменится на величину $\Delta T^{ФП}$. Зависимость $\Delta T(E)$ системы при ФП первого рода, учитывая также (13) при $E \neq E_c$, вместе с соответствующей двойной петлей гистерезиса графически представлена на рисунке *.

Вернемся к рассмотрению системы твердых растворов $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$. В [3] установлено, что наибольшие значения ΔT у составов этого ряда твердых растворов наблюдаются в районе ФП из антисегнето- в сегнетоэлектрическое состояние (свидетельством указанного ФП являются двойные петли гистерезиса). Последнее свойство вместе с характерной зависимостью $\Delta T(E)$, похожей на аналогичную зависимость, приведенную на рисунке, позволяет утверждать, что основной вклад в аномально высокую величину $\Delta T(E)$ в данном случае обусловливается скачком энтропии при ФП.

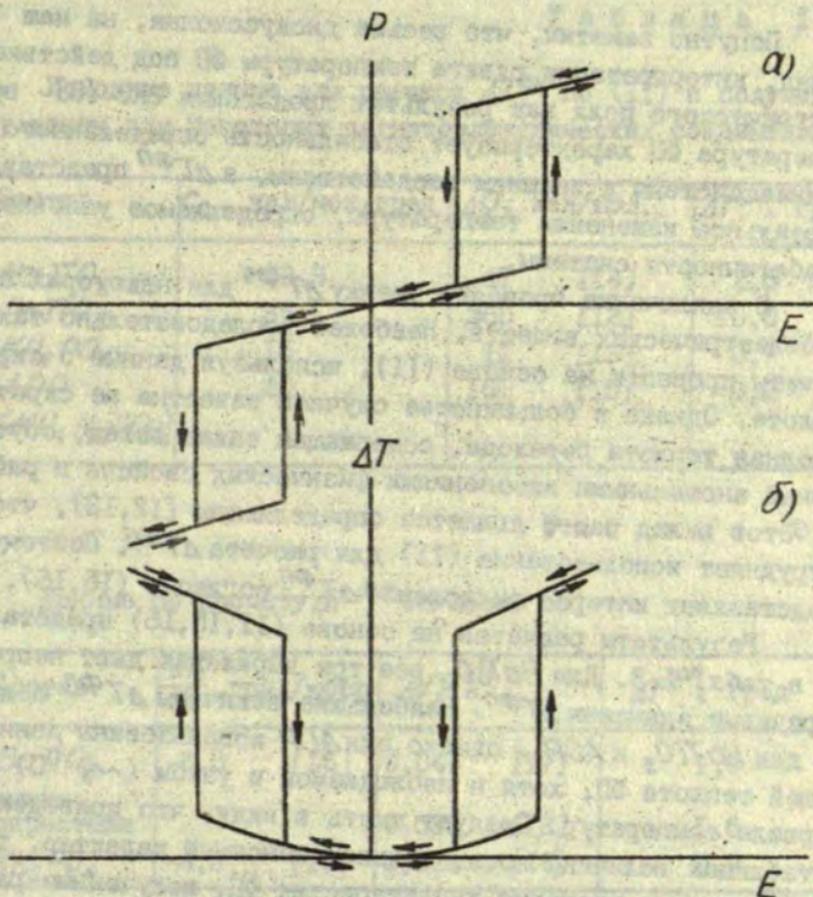
На основе (10) можно привести также другие соотношения, определяющие $\Delta T^{ФП}$. Так, например, если в качестве обобщенной силы и координаты выбрать давление и объем, (10) записывается в виде

$$\Delta T^{ФП} = \frac{T_c}{C_E} \frac{dp_c}{dT} \Delta V, \quad (15)$$

где p_c - давление, при котором происходит ФП, ΔV - скачок объема при ФП.

Если в качестве обобщенной силы и координаты выбрать электрическое поле и поляризацию, получим

* Строго говоря, называть электрокалорическим эффектом скачкообразное изменение температуры, определяемое (8), неправильно: непосредственной причиной его возникновения является скачок энтропии при ФП, а не электрическое поле.



Р и с. Изменение температуры адиабатически изолированной системы в районе индуцированного электрическим полем ФП первого рода (а) и соответствующая двойная петля гистерезиса (б).

$$\Delta T_{\text{ФП}} = \frac{T_C}{C_E} \frac{dE_C}{dT} \Delta P,$$

(16)

где E_C - величина электрического поля, при которой происходит ФП, ΔP - скачок поляризации при ФП.

Попутно заметим, что весьма дискуссионна, на наш взгляд, интерпретация сдвига температуры ФП под действием электрического поля как результат проявления ЭКЭ [8] - ведь температура ФП характеризует стабильность определенного состояния системы к внешним воздействиям, а $\Delta T^{ФП}$ представляет реальное изменение температуры, определяемое условием адиабатичности системы.

В заключение проведем оценку $\Delta T^{ФП}$ для некоторых сегнетоэлектрических веществ. Наиболее последовательно такие расчеты провести на основе (II), используя данные о скрытой теплоте. Однако в большинстве случаев известна не скрытая, а полная теплота перехода, содержащая также вклад, обусловленный аномальными изгибами физических свойств в районе ФП. Этот вклад часто является определяющим [12,13], что затрудняет использование (II) для расчета $\Delta T^{ФП}$. Поэтому представляет интерес вычисление $\Delta T^{ФП}$ согласно (15,16).

Результаты расчетов на основе (II,15,16) представлены в табл. 1-3. Для $BaTiO_3$ все три выражения дают непротиворечивые значения $\Delta T^{ФП}$. Наибольшие величины $\Delta T^{ФП}$ получены для $PbTiO_3$ и ADP , однако для ADP использованы данные об общей теплоте ФП, хотя и наблюдаемой в узком ($\sim 1^\circ C$) интервале температур. Следует иметь в виду, что приведенные в таблицах величины носят только оценочный характер, так как численные значения характеристик ФП, полученные разными авторами, имеют значительный разброс. Кроме того, большинство данных рассчитаны для случая $E = 0$. Следует ожидать, что по мере увеличения электрического поля $\Delta T^{ФП}$ уменьшится: электрическое поле приводит к постепенному изменению характера ФП от первого ко второму роду. Для KH_2PO_4 , например, исчезновение признаков фазового перехода первого рода наблюдается уже при 300 В/см [13]. Тем не менее полученные оценки $\Delta T^{ФП}$ позволяют утверждать, что индуцированный электрическим полем ФП первого рода представляет перспективное направление практического использования ЭКЭ. Подтверждает это результаты, полученные при изучении ЭКЭ в твердых растворах $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ [4]. Кроме того, изучение явления

Т а б л и ц а 1

Исходные данные для расчета $\Delta T^{фп}$ по (II) и полученные результаты для некоторых сегнетоэлектрических соединений

Состав	C_p , кал/мол·град	ΔQ , кал/мол.	$\Delta T^{фп}$, град
$BaTiO_3$	30,3	47 [14]	1,5
$PbTiO_3$	36	360 [12]	10,0
KH_2PO_4	16	11 [13]	0,7
ADP	20	165 [15]	8,2
$(NH_4H_2PO_4)$			

Т а б л и ц а 2

Данные по расчету $\Delta T^{фп}$ согласно (5)

Состав	$\frac{dT_c}{dp}$, град/кбар	ΔV , Å ³	$\Delta T^{фп}$, град
$BaTiO_3$	-5,5 [16]	0,047 [17]	1,9
керамика		0,039 [18]	1,6
монокристалл			
KH_2PO_4	-4,5 [19]	0,022 [19]	0,9

Т а б л и ц а 3

Данные по расчету $\Delta T^{фп}$ согласно (16)

Состав	$\frac{dT_c}{dE}$, град·см/кВ	ΔP , мкК/см ²	$\Delta T^{фп}$, град
$BaTiO_3$	1,9	18 [20]	1,4

ЖКД может дать весьма ценную информацию для дальнейшего исследования общих свойств ФП первого рода в сегнетоэлектрических материалах.

З а к л ю ч е н и е

В рамках рассмотрения свойств энтропии адиабатически изолированной системы показано, что изменение температуры является необходимым условием соблюдения постоянства полной энтропии системы. В случае ФП первого рода это условие приводит к скачкообразному изменению температуры.

Электрокалорический эффект является частным случаем реакции адиабатически изолированной системы на внешнее воздействие при выборе в качестве независимой переменной электрического поля. Индуцированные электрическим полем ФП первого рода сопровождаются значительным скачком температуры.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Drummond J.E., Fargo V., Ream J., Briscoe J.M., Brown D. Experimental Demonstration of Heat-to-Electricity Conversion within Dielectric. - 14th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf., 1979, p.1819-1824.
2. Бродянский В.М. Перспективы использования магнитокалорического и электрокалорического эффектов для получения низких температур. - Труды МЭИ, вып. 427. Низкотемпературные процессы и криогенные системы, 1979, с.34-53.
3. Thacher P.D. Electrocaloric Effects in Some Ferroelectric and Antiferroelectric $Pb(ZrTi)O_3$ Compounds. - J.Appl.Phys., 1968, vol.39, N 4, p.1996-2002.
4. Tuttle E.A., Payne D.A. The Effects of Microstructure on the Electrocaloric Properties of $Pb(ZrSnTi)O_3$ Ceramics. - Ferroelectrics, 1981, vol.37, p.603-606.

5. Katschav R., Simon F. Some Thermal Properties of Condensed Helium. - Nature, 1934, vol.133, p.460.

6. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971. 476 с.

7. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М., 1970. 271 с.

8. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М., 1968. 461 с.

9. Wiseman G.G. Electrocaloric Effect in Potassium Dihydrogen Phosphate. - IEEE Trans.El.Dev., 1969, vol.ED-16, N 6, p.588-593.

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

11. Борман К.Я. Исследование электрокалорического эффекта в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - В кн.: Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов. Тез. докл. I Всесоюзн. конф. М., 1981, с.194.

12. Bernard M., Ferrigot J., Richard M., Eyraud L. Anomalie de chaleur specifique au voisinage des transitions ferroparaelectriques. - J.Phys., Suppl., 1972, vol.33, N 4, C-2, p.93-96.

13. Ruse W. Studies of Phase Transitions in Order-Disorder Ferroelectrics. III The Phase Transition in KH_2PO_4 and a Comparison with KD_2PO_4 . - Phys.Rev., 1969, vol.181, N 2, p.905-919.

14. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1960. 72 с.

15. Амин М., Струков Б.А. Влияние дейтерирования на теплоемкость кристаллов $NH_2H_2PO_4$ (ADP). - Физ. твердого тела, 1970, т.12, вып.7, с.2035-2038.

16. Samara G.A. The Effects of Hydrostatic Pressure on Ferroelectric Properties. - Advances High Pressure Research, R.S.Bradley Edit. (AC. Press, New York), 1969, p.15-239.

17. Shebanov L.A. X-Ray Temperature Study of Crystallographic Characteristics of Barium Titanate. - Phys.status solidi,s, 1981, vol.65, p.321-325.

18. Joho P. Präzisionsmessung der Gitterkonstanten und der Ausdehnungskoeffizienten von Bariumtitanat. - Z. Kristallogr., 1964, Bd. 120, S. 329-341.

19. Umezayashi H., Frazer B.C., Shirane G. Effect of Hydrostatic Pressure on the Ferroelectric Curie Temperatures of KH_2PO_4 and KD_2PO_4 . - Solid State Commun., 1967, vol. 5, N 6, p. 591-594.

20. Merz W.J. Double Hysteresis Loop of BaTiO_3 at the Curie Point. - Phys. Rev., 1953, vol. 91, N 3, p. 513-517.

Статья поступила 16 января 1984 года.

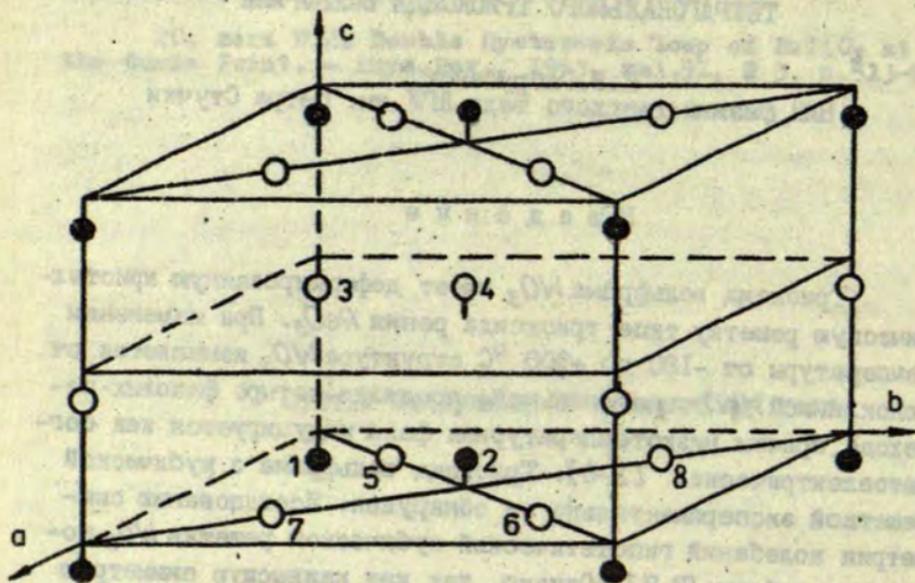
ГРУППОВО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИММЕТРИИ КОЛЕБАНИЙ
ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМАЕ.В. Габрусенок
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В в е д е н и е

Триоксид вольфрама WO_3 имеет деформированную кристаллическую решетку типа триоксида рения ReO_3 . При изменении температуры от -180 до $+900$ °С структура WO_3 изменяется от моноклинной до тетрагональной, проявляя четыре фазовых перехода, причем низкотемпературная фаза индуцируется как сегнетоэлектрическая [1-6]. Триоксид вольфрама с кубической решеткой экспериментально не обнаружен. Исследованию симметрии колебаний гипотетической кубической решетки WO_3 посвящены работы [7,8]. Однако, так как наивысшую симметрию имеет тетрагональная решетка, для более успешного описания экспериментов по изучению колебательных спектров необходимо исследовать свойства нормальных колебаний этой решетки. Симметрия нормальных колебаний тетрагональной решетки WO_3 в центре зоны Бриллюэна определена в работе [9], а в работе [10] установлена симметрия в симметричных точках зоны Бриллюэна Γ , Z , M и A . Настоящая работа посвящена определению симметризованных нормальных координат, их симметрии и матриц, упрощающих численное решение колебательной задачи для тетрагонального триоксида вольфрама в точках Γ , Z , M , A , X и R .

Структура тетрагонального WO_3

Тетрагональная решетка триоксида вольфрама имеет пространственную группу симметрии $P4/nmm-D_{4h}^7$. Примитивная ячейка (см. рис. I) содержит две формульные единицы WO_3 , т.е.

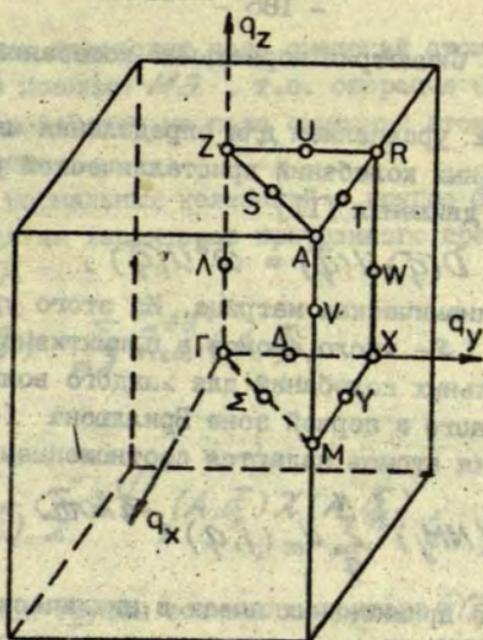


Р и с. I. Примитивная ячейка тетрагонального WO_3 .

● - вольфрам, ○ - кислород.

восемь атомов, имеющих следующие координаты в долях базисных векторов примитивной ячейки - вольфрам: $(0, 0, -0.06)$; $(0.5, 0.5, 0.06)$, кислород: $(0, 0, 0.44)$, $(0.5, 0.5, 0.56)$; $(0.25, 0.25, 0)$; $(0.75, 0.75, 0)$; $(0.75, 0.25, 0)$; $(0.25, 0.75, 0)$. Координаты приводятся в последовательности, соответствующей нумерации, на рис. I.

Пространственную решетку WO_3 образуют соединенные вершинами вольфрам-кислородные октаэдры. Цепочки атомов $-W-O-W-O-W-$, расположенные вдоль кристаллографической



Р и с. 2. Первая зона Бриллюэна тетрагонального WO_3 .

оси C , поочередно смещены в положительном и отрицательном направлении этой оси. Рассматриваемая решетка является инвариантной по отношению к 16 операциям симметрии

$$[E + \{I/\vec{c}\}] \times [E, C_2, C_4, (C_4)^3, \sigma_{100}, \sigma_{010}, \sigma_{001}, \sigma_{\bar{1}10}],$$

где $\vec{c} = \left\{ \frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0 \right\}$.

Первая зона Бриллюэна с обозначениями волнового вектора в симметричных точках и направлениях приведена на рис.2.

Симметрия нормальных колебаний

Исходным уравнением для определения частот ω и форм $U(\vec{q})$ нормальных колебаний кристаллической решетки является уравнение движения [11]

$$D(\vec{q})U(\vec{q}) = \omega^2 U(\vec{q}), \quad (1)$$

где $D(\vec{q})$ - динамическая матрица. Из этого уравнения определяются $3S$ (S - число атомов в примитивной ячейке) частот и форм нормальных колебаний для каждого волнового вектора \vec{q} , определенного в первой зоне Бриллюэна (см. рис. 2).

Смещения атомов задаются соотношением:

$$U_\alpha(mj) = (NM_j)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{q}} U_\alpha(j, \vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{X}(mj)}, \quad (2)$$

где N - число примитивных ячеек в циклическом блоке, $\vec{X}(mj)$ - радиус-вектор равновесного положения j -го атома массы M_j в m -й примитивной ячейке. Координаты $U(j, \vec{q})$ являются базисом приводимого представления группы волнового вектора $G(\vec{q})$ [12]. Поэтому для классификации нормальных колебаний по симметрии можно использовать неприводимые представления группы волнового вектора. Элементами симметрии этой группы являются те из элементов симметрии пространственной группы G кристалла, для которых поворотные операции симметрии удовлетворяют условию $R^{-1}\vec{q} = \vec{q} + \vec{G}_h$, т.е. точечная операция симметрии оставляет неизменным или изменяет на вектор обратной решетки \vec{G}_h волновой вектор. Операция симметрии $A\{R, \vec{t}_n + \vec{e}_R\}$ из $G(\vec{q})$ преобразует координаты

$$U_\alpha(j, \vec{q}) \rightarrow U'_\alpha(j', \vec{q}) = \sum_{\beta} S_{\alpha\beta}^{j'j}(A, \vec{q}) U_\beta(j, \vec{q}). \quad (3)$$

Матрицы $S(A, \vec{q})$ образуют матричное представление группы $G(\vec{q})$ и имеют вид

$$S_{\alpha\beta}^{j'j}(A, \vec{q}) = \delta_{j', j} R_{\alpha\beta} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{t}_n + \vec{e}_R)} e^{i\vec{G}_h \cdot \vec{X}_{j'}}. \quad (4)$$

Операция симметрии переводит поле смещений атомов $u(mj)$ из позиции mj в позицию Mj , т.е. операция симметрии по определению действует на поле смещений атомов, а не положения самих атомов.

Симметрия нормальных колебаний в группе $G(\vec{q})$ для каждого \vec{q} находится из характеров приводимого представления $S_{\alpha\beta}^{jj}(A, \vec{q})$ [6]

$$\chi(A, \vec{q}) = \sum_{\alpha, \beta} S_{\alpha\alpha}^{jj}(A, \vec{q}) \quad (5)$$

по форме

$$\eta_j = \frac{1}{g(\vec{q})} \sum_A \chi^{(j)*}(A, \vec{q}) \chi(A, \vec{q}), \quad (6)$$

где $g(\vec{q})$ - порядок группы волнового вектора $G(\vec{q})$; $\chi^{(j)} \chi^{(j)*}(A, \vec{q})$ - сопряженные характеры j -го неприводимого представления группы $G(\vec{q})$. В (5) суммирование можно проводить не по всей группе волнового вектора, а только по группе, изоморфной факторгруппе $G(\vec{q})/T$. Тогда $g(\vec{q})$ является порядком этой фактор-группы. Группы волнового вектора $G(\vec{q})$ и их операции симметрии $\{R, \vec{e}_R\}$ для симметричных точек первой зоны Бриллюэна перечислены в табл. I.

Таблицы характеров $\chi^{(j)}(\{R, \vec{e}_R\}, \vec{q})$ группы $G(\vec{q})$ определены из приведенных в работе Ковалева [13] нагруженных представлений $\chi^{(j)}(\vec{q})$ по формуле

$$\chi^{(j)}(\{R, \vec{e}_R\}, \vec{q}) = \hat{e}^{(j)}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{e}_R} \quad (7)$$

Результаты определения симметрии нормальных колебаний в точках Γ, Z, X, R, M и A первой зоны Бриллюэна приводятся в табл. 2. Мы неприводимые представления обозначили буквами, которые соответствуют обозначениям симметричных точек зоны Бриллюэна (см. рис. 2), а номера неприводимых представлений соответствуют нумерации, определенной в работе [13]. Так, например, для центра зоны Бриллюэна

Таблица I

Операции симметрии $\{R, \bar{c}_R\}$ группы волнового вектора

Волновой вектор	Операции симметрии
$\Gamma (0,0,0)$ $Z (0,0,\frac{\pi}{c})$ $M (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ $A (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c})$	$(E,0); (C_4^{001},0); (C_2^{001},0); ((C_4^{001})^{-1},0);$ $(C_2^{00}, \bar{c}); (C_2^{110}, \bar{c}); (C_2^{010}, \bar{c}); (C_2^{110}, \bar{c});$ $(I, \bar{c}); ((S_4^{001})^{-1}, \bar{c}); (\sigma^{001}, \bar{c}); (S_4^{001}, \bar{c});$ $(\sigma^{100}, 0); (\sigma^{110}, 0); (\sigma^{010}, 0); (\sigma^{110}, 0)$
$X (0, \frac{\pi}{a}, 0)$ $R (0, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c})$	$(E,0); (C_2^{010}, \bar{c}); (C_2^{100}, \bar{c}); (C_2^{001}, 0);$ $(I, \bar{c}); (\sigma^{010}, 0); (\sigma^{100}, 0); (\sigma^{001}, \bar{c})$

Таблица 2

Симметрия нормальных колебаний тетрагонального в симметричных точках зоны Бриллюэна. Для Γ в скобках указана активность колебаний в инфракрасном поглощении и в комбинационном рассеянии

Волновой вектор	Группа симметрии по Ковалеву	Симметрия колебаний
Γ	T147	$2\Gamma_4(\text{КР}) + \Gamma_2 + 4\Gamma_4(\text{ИК}) + 2\Gamma_6 + \Gamma_8 + 2\Gamma_9(\text{КР}) + 5\Gamma_{10}(\text{ИК})$
Z	T147	$2Z_1 + Z_2 + 4Z_4 + 2Z_6 + Z_8 + 2Z_9 + 5Z_{10}$
M	T154	$3M_1 + 4M_2 + M_3 + 4M_4$
A	T154	$3A_1 + 4A_2 + A_3 + 4A_4$
X	T70	$7X_1 + 5X_2$
R	T70	$7R_1 + 5R_2$

Примечание. КР - комбинационное рассеяние; ИК - инфракрасное поглощение.

используется соотношение обозначений Ковалева и

$$\hat{\epsilon}^{(j)} \rightarrow \hat{\epsilon}_j. \quad (8)$$

Матрицы $U(\bar{q})$

Для определения частот и форм колебаний кристаллической решетки тетрагонального триоксида вольфрама, имеющих волновой вектор \bar{q} , необходимо решить задачу собственных значений и собственных векторов для динамической матрицы размерностью 24×24 . Однако теория групп позволяет упростить задачу и свести динамическую матрицу к нескольким матрицам более низкого порядка, т.е. диагонализировать исходную динамическую матрицу по блокам.

Диагонализацию динамической матрицы $D(\bar{q})$ по блокам проводит матрица $U(\bar{q})$

$$D(\bar{q}) = U^+(\bar{q}) D(\bar{q}) U(\bar{q}). \quad (9)$$

Для получения $U(\bar{q})$ строятся матрицы проекционного оператора [12]

$$P_{ii}^{(j)}(\bar{q}) = \sum_A \chi^{(j)}(A, \bar{q}) S(A, \bar{q}), \quad (10)$$

где индексы ii относятся к диагональным элементам j -го неприводимого представления группы волнового вектора $G(\bar{q})$. Из столбцов матрицы $P_{ii}^{(j)}(\bar{q})$ для всех ii и каждого j строятся n_j линейно независимых и ортогональных векторов $e(j, i | \bar{q})$. Эти векторы являются столбцами матрицы $U(\bar{q})$, которая диагонализует по блокам динамическую матрицу $D(\bar{q})$.

Диагонализованную по блокам матрицу $D(\bar{q})$ символически можно представить в следующей форме:

$$D(\bar{q}) = \{f_1 D^{(1)}(\bar{q}), f_2 D^{(2)}(\bar{q}), \dots, f_n D^{(n)}(\bar{q})\}, \quad (II)$$

где f_s - размерность S -го неприводимого представления, а $D^{(s)}(\bar{q})$ является динамической матрицей, относящейся к S -му неприводимому представлению группы волнового вектора $G(\bar{q})$. $D^{(s)}(\bar{q})$ имеет размерность n_j и входит в разложение (10) раз.

Далее приведены матрицы $U(\bar{q})$ с отнесением столбцов к неприводимым представлениям.

Активность колебаний в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния

Знание симметрии нормальных координат позволяет установить число колебаний, активных в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии света. В инфракрасных спектрах активны нормальные колебания из центра зоны Бриллюэна Γ , если они преобразуются по одному из неприводимых представлений радиус-вектора. Этому условию удовлетворяют четыре невырожденных колебания $\Gamma_4(A_{2u})$ и пять дважды вырожденных колебания $\Gamma_{10}(E_u)$ (см. табл. 2). В спектрах комбинационного рассеяния активны колебания из Γ , преобразующиеся по неприводимым представлениям симметричного тензора второго ранга. Такими являются два невырожденных колебания $\Gamma_1(A_{1g})$ и два дважды вырожденных колебания $\Gamma_9(E_g)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Salje E. Structural Phase Transition in the System WO_3-NaWO_4 . - *Ferroelectrics*, 1976, vol.12, N 1-4, p.215-217.
2. Diehl R., Brandt G., Salje E. The Crystal Structure of Triclinic WO_3 . - *Acta crystallogr.*, 1978, vol.34B, N 6, p.1105-1111.

3. Tanisaki S. Crystal Structure of Monoclinic Tungsten Trioxide at Room Temperature. - J.Phys.Soc.Japan, 1960, vol.15, N 4, p.573-581.
4. Loopstra B.O., Rietveld H.M. Further Refinement of the Structure of WO_3 . - Acta cryst., 1969, vol.25B, N 6, p.1420-1481.
5. Salje E. The Orthorhombic Phase of WO_3 . - Acta cryst., 1977, vol.33B, N 5, p.574-577.
6. Kehl W.L., Hay R.G., Wahl D. The Structure of Tetragonal Tungsten Trioxide. - J.Appl.Phys., 1952, vol.23, N 2, p.212-215.
7. Kawaminami M., Hirose T. Condensed Phonon Modes in Successive Phase of WO_3 . - J.Phys.Soc.Japan, 1978, vol.46, N 3, p.864-870.
8. Габрусенок Е.Т. Группово-теоретический анализ симметрии колебаний кристаллической решетки типа ReO_3 . - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1979, № 3, с.90-98.
9. Kawaminami M., Hirose T. Condensed Modes of WO_3 Represented by the Normal Modes in the Space Group D_{4h}^7 . - J.Phys.Soc.Japan., 1979, vol.47, N 2, p.403-409.
10. Salje E. Lattice Dynamics of WO_3 . - Acta cryst., 1975, vol.A31, N 3, p.360-363.
11. Пуле А., Матве Е.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М., 1973. 437 с.
12. Chen S.H. Group-Theoretical Analysis of Lattice Vibrations in Metallic β -Sn. - Phys.Rev., 1967, vol.163, N 3, p.532-546.
13. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев, 1961. 153 с.

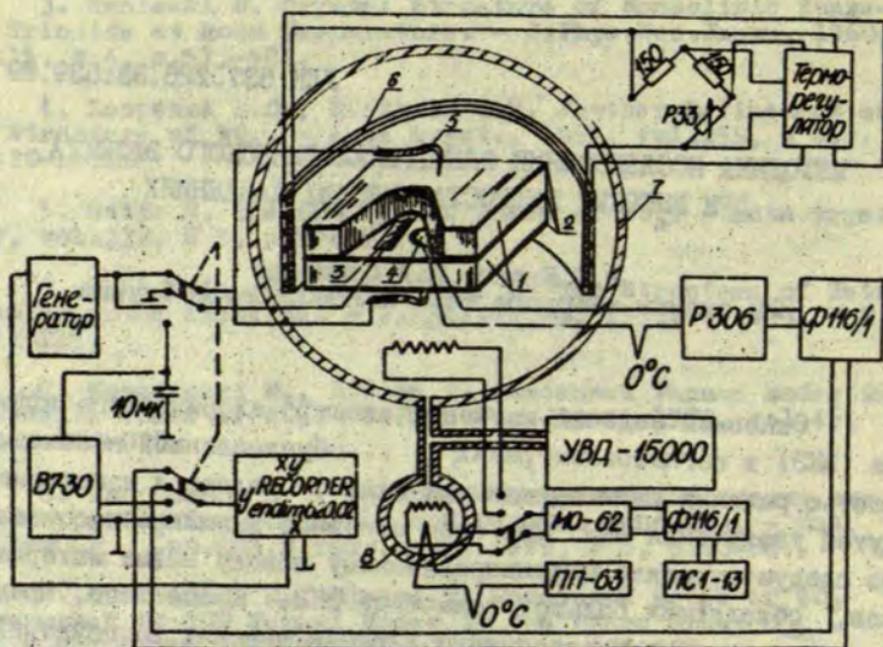
Статья поступила 2 января 1984 года.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА
ПРИ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХЭ. Х. Биркс, П. А. Фрицберг
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Основной задачей изучения электрокалорического эффекта (ЭКЭ) в сегнетозлектриках, обусловленной необходимостью решения ряда прикладных задач, является изыскание путей увеличения ЭКЭ. При этом основное внимание несомненно следует уделять целенаправленному поиску новых материалов, обладающих большой величиной ЭКЭ. Кроме того, представляет интерес исследование влияния внешних воздействий на величину эффекта. Такая постановка задачи оправдана высокой чувствительностью сегнетозлектрических веществ к внешним воздействиям, в том числе к высокому гидростатическому давлению (ГД).

На основе термодинамических соотношений можно показать, что величина электрокалорического эффекта пропорциональна интегральной по полю величине полного пироэлектрического коэффициента*. Отсутствие литературных данных по зависимости этого коэффициента от электрического поля и давления затрудняет оценку величины и закономерностей поведения ЭКЭ в условиях высоких ГД. Поскольку полный пироэлектрический коэффициент состоит из суммы первичного и вторичного пироэлектрических коэффициентов, которые в случае сегнетозлектриков имеют противоположные знаки [1], следует ожидать, что характер изменения величины ЭКЭ от ГД

* См. статью Биркса Э. Х. Некоторые термодинамические аспекты электрокалорического эффекта. Наст. сб., с. 171.



Р и с. I. Структурная схема установки для измерения электрокалорического эффекта при высоких гидростатических давлениях.

I - образцы (для наглядности в верхнем образце сделан разрез); 2 - серебряные электроды; 3 - общий вывод; 4 - спай термопары; 5 - контакты для подачи электрического поля; 6 - терморегулирующие обмотки; 7 - камера высокого давления; 8 - камера манганинового манометра.

будет определяться относительным изменением вклада обоих пьезоэлектрических эффектов от давления.

Методика исследований ЭКЭ при атмосферном давлении описана достаточно подробно (см., напр., [2, 3]), но литературные данные по изучению ЭКЭ в условиях высоких давлений отсутствуют. Поэтому целесообразным представляется описать установку для изучения ЭКЭ в указанных условиях.

Ниже описанная структурная схема (рис. I) установки позволяет измерять электрокалорический эффект $\Delta T(E, T, p)$ и

поляризации $P(E, T, p)$ при давлениях до 1,0 ГПа в интервале температур от -50 до $+100$ °С и напряжений электрического поля до 2 кВ. Предусмотрена также возможность снятия зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon(E, T, p)$.

Комплекс приборов для получения и измерения величины гидростатического давления создан на базе установки высокого давления УВД-15000, обеспечивающей получение ГД до 1,5 ГПа. Рабочая жидкость установки высокого давления электропроводна (смесь глицерина и этиленгликоля), поэтому измерительная камера заполняется кремнийорганической жидкостью ПЭС-В2 или бензином, для которых при комнатной температуре [4] не нарушается гидростатичность вплоть до 1,5 ГПа. Гидростатичность при низких температурах (до -50 °С) улучшается методикой, предложенной в [5].

Для измерения давления на установке установлены два манганиновых манометра сопротивления. Манометры изготовлены и отградуированы в Всесоюзном научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений. Градуировка проведена при комнатной температуре, класс точности манометров 0,6.

Основной манганиновый манометр, предназначенный непосредственно для измерения давления, расположен в отдельной термостатируемой камере 8 высокого давления, что позволяет проводить измерения давления при комнатной температуре и тем самым пользоваться градуировочной кривой. Для контроля температуры датчика давления в этой же камере расположена медь-константановая термопара.

Второй манганиновый манометр расположен в непосредственной близости от образцов и предназначен для контроля затвердевания рабочей жидкости при низких температурах в условиях высоких давлений. Этот манометр градуировался дополнительно при различных температурах рабочей жидкости. Установлено, что для данного манометра изменение температуры приводит к параллельному переносу кривой манганиновой катушки $\Delta R(p)$ в интервале ГД до 1,0 ГПа.

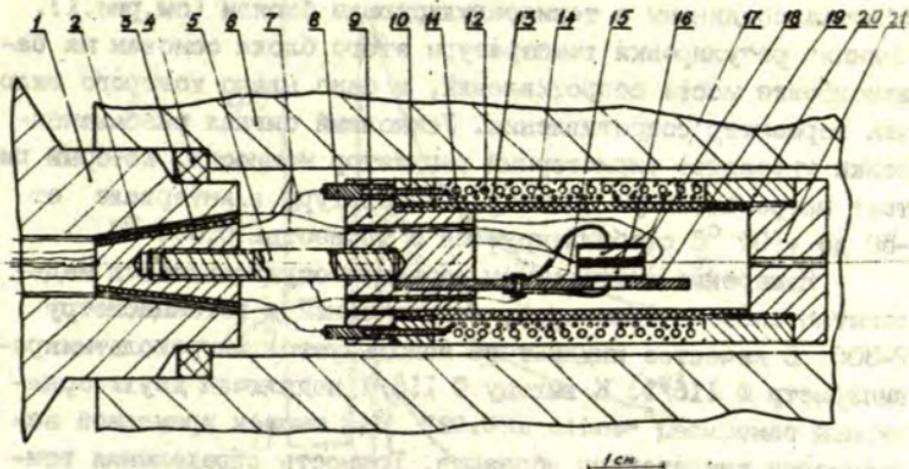
Сопротивление манганиновых манометров измерялось мостом постоянного тока МО-62. Нулевым индикатором для балансировки моста служит микровольтмикроамперметр Ф П16/1, связанный с самспишущим потенциометром ПС1-13, контролирующим стабильность давления в процессе измерений. Точность измерения сопротивления $\pm 0,0001$ См.

Двухслойная рабочая камера высокого давления 7 (внутренний диаметр 20 мм; длина рабочего объема 80 мм) и камера манганинового манометра 8 изготовлены из стали марки 45 ХНМФА и закалены до твердости HRC 46-48. Для разработки конструкций камер использованы данные из работы [6].

При разработке конструкции держателя образцов необходимо было учесть, что экспериментальное изучение ЭЖ основано на определении температуры образца в результате изменения величины внешнего электрического поля при соблюдении адиабатичности в процессе измерения. Условие адиабатичности практически сводится к тому, чтобы время определения разности ΔT , которая обуславливается временем нагрева термopары, было намного меньше времени релаксации к тепловому равновесию системы - образец и окружающая среда, в данном случае представляющая массивную камеру высокого давления со средой, передающей ГД. Поэтому канал измерения температуры должен быть малонерционным и обладать малой теплоемкостью в части, имеющей непосредственный тепловой контакт с образцами.

Изготовленный нами держатель образцов изображен на рис. 2. Два идентичных образца с серебряными электродами I6 поместили между зажимами I5. В зазор между широкими гранями образцов установили медь-константановую термopару I7 и общий вывод I8 толщиной не более 0,1 мм. Такая расстановка позволяет увеличить поверхность непосредственного контакта термopары с образцом, а также время тепловой релаксации с окружающей средой.

Измерительная ячейка с образцами расположена на оси цилиндрического нагревателя II, изготовленного из латуни.



Р и с. 2. Держатель образцов.

1 - затвор камеры высокого давления; 2 - изолирующая прокладка; 3 - уплотняющий конус (сталь марки 40 X); 4 - латунное уплотнение; 5 - стержень; 6 - корпус камеры; 7 - провода; 8 - разъемы; 9 - основание (катленит); 10, 20 - текстолитовые втулки; 11 - корпус нагревателя; 12 - нагревательный элемент; 13 - термометр сопротивления; 14 - тепло- и электроизоляция; 15 - контакты для подвода электрического поля; 16 - образцы с серебряными электродами; 17 - термопара; 18 - общий электрод; 19 - основание образцов; 21 - пробка.

На корпус нагревателя, изолированный слюдой, намотан регулируемый термометр сопротивления 13 (сплав никеля-манганина, диаметр 0,1 мм, сопротивление при комнатной температуре 70 Ом); после повторной изоляции слюдой поверхность термометра сопротивления намотана нагревательная обмотка 12 (нихром, диаметр 0,2 мм, сопротивление 65 Ом). Провода из камеры высокого давления выведены по методике, описанной в [7]. Провода 7 уложены в пазы конусной прокладки 2, сделанной из катленита, выведены через затвор 1 и запрессованы конусом 2.

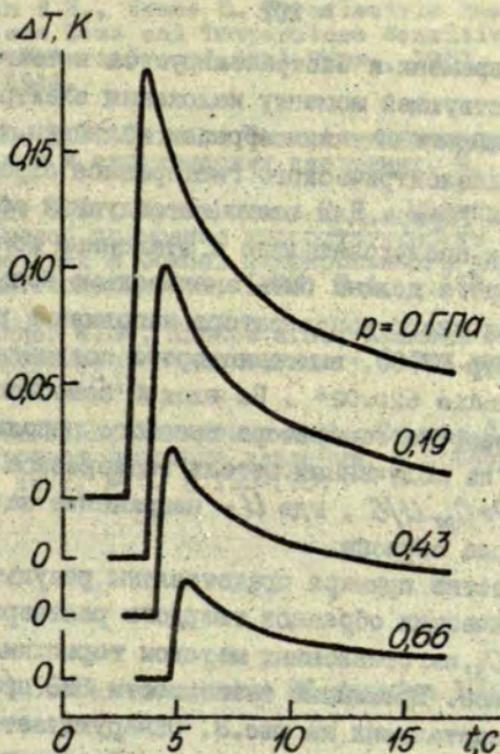
Термометр сопротивления и регулирующая нагревательная обмотка соединены с терморегулирующим блоком (см. рис. I). Принцип регулировки температуры этого блока основан на балансировке моста сопротивлений, в одно плечо которого включен термометр сопротивления. Усиленный сигнал разбалансировки управляет тиристорный регулятор мощности, который питает нагревательную обмотку. Температура в интервале от -50 до $+100$ °C стабилизируется с точностью $0,003$ °C.

Измерение температуры образцов осуществляется медь-константановой термопарой, подключенной к потенциометру Р-306. В качестве индикатора используется микровольтмикроамперметр Ф II6/I. К выходу Ф II6/I подключен двухкоординатный самописец "endin 620.02" для записи временной зависимости температуры образцов. Точность определения температуры при атмосферном давлении не хуже $0,001$ °C. Согласно [4], поправку на изменение термо-э.д.с. от величины ГД при относительном измерении величины ЖЭ можно считать несущественной в пределах использованных нами ГД и температур.

Комплексная измерительная установка позволяет определить величину ЖЭ, а также регистрировать петли диэлектрического гистерезиса. Для этого исследуемые образцы подключаются к внешней электрической цепи, как показано на рис. I. Внешняя электрическая цепь состоит из генератора высокого напряжения, электрометра В7-30 и эталонного конденсатора.

Генератор высокого напряжения изготовлен в НИИЭТТ ЛГУ. Генератор позволяет получить развертку напряжения от 1 до ± 1000 В/с, а также постоянное напряжение величиной до 3 кВ.

Измерение ЖЭ проводится при короткозамкнутом общем электроде, что вызвано необходимостью экранизации термопары от наводок, возникающих при изменении напряжения на обкладках исследуемых образцов. Учитывая относительно высокую теплопроводность среды, передающей ГД, при измерении величины ЖЭ необходимо выбирать минимальное время развертки напряжения. В таком случае существенным становится время реакции цепи измерения температуры, поэтому для более точного определения величины ЖЭ снимается временная зави-



Р и с. 3. Зависимость электрокалорического эффекта от времени при $E = 20,4$ кВ/см и разных величинах гидростатического давления для сегнетоэлектрического твердого раствора $Pb_{0.32}Sr_{0.68}TiO_3$ (температура 393 К).

симость температуры образцов. Обработка временных зависимостей ведётся в предположении, что изменение температуры образцов, определяемое ЭКЭ ΔT_0 , следует электрическому полю без замедления. Тогда участок временной кривой до максимума $\Delta T(t)$ (рис.3) определяется характером изменения ЭКЭ от поля, временем тепловой релаксации термопары и инерционностью регистрирующего устройства. Поэтому определение ΔT_0 ведётся только по той части кривой, которая находится за максимумом $\Delta T(t)$ и определяется неадиабатичностью состояния образцов. Логарифм этой зависимости описывается полиномом

по степеням времени и экстраполируется к точке на временной оси, соответствующей моменту наложения электрического поля. Точность определенной таким образом величины ΔT_0 не хуже 10%.

Петли диэлектрического гистерезиса определяются по методу Соэйра - Тауэра. Для этого исследуемый образец (емкостью C_x) соединен последовательно с эталонным конденсатором C_{97} , емкость которого должна быть значительно больше емкости образца. С эталонного конденсатора напряжение регистрируется на электрометр В7-30, выход которого соединен со входом $У$ самописца "эндим 620.02". На вход $Х$ самописца подается напряжение развертки генератора высокого напряжения. Расчет поляризации из полученных петель гистерезиса производится по формуле $P = C_{97} U / S$, где U - напряжение на C_{97} , S - площадь электрода образца.

В качестве примера представлены результаты исследования керамических образцов твердого раствора

$Pb_{0.32}Sr_{0.68}TiO_3$, изготовленных методом термохимической реакции в твердой фазе. Временные зависимости ЭЖЭ при разных величинах ГД представлены на рис.3. Обнаруживается сильная зависимость величины ЭЖЭ от давления. Экстраполированные к моменту включения электрического поля значения ΔT_0 превышают экспериментально определенные максимальные значения $\Delta T(t)$ до 25 % и при атмосферном давлении совпадают с величиной ЭЖЭ, определенной на воздухе при значительно меньшем теплообмене между образцами и окружающей средой

ЛИТЕРАТУРА

1. Bhatta A.S., Cross L.E. Primary and Secondary Pyroelectricity in Proper and Improper Ferroelectrics. - Ferroelectrics, 1981, vol.38, p.935-938.
2. Карчевский А.И. Электрокалорический эффект в поликристаллическом титанате бария. - Физ.твёрдого тела, 1961, т.3, № 10, с.3092-3099.

3. Olsen R.B., Evans D. Pyroelectric Energy Conversion: Hysteresis Loss and Temperature Sensitivity of a Ferroelectric Material. - J.Appl.Phys., 1983, vol.54, N 10, p.5941-5944.

4. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., 1976. 431 с.

5. Брандт Н.Б., Кувшинников С.В., Минина Н.Я., Скипетров Е.П. Способ повышения гидростатичности сжатия при низких температурах в бомбах фиксированного давления. - Приборы и техн.эксперимента, 1973, № 6, с.160-164.

6. Поландов И.Н., Крюков А.В., Калинин В.И. Модифицированная камера высокого давления. - Ж.физ.химии, 1975, т.49, № 7, с.1840-1841.

7. Иванов В.А., Макаренко И.Н., Стишов С.М. Многоканальный электроввод высокого давления. - Приборы и техн. эксперименты, 1972; № 6, с.195-196.

Статья поступила 28 декабря 1983 года.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. КРУМИНЬ А.Э. Прозрачная сегнетокерамика в качестве объекта физических исследований, оптические и электронные свойства..... 3
2. СПРОГИС А.А., ШЕБАНОВ Л.А., ДИМЗА В.И., КАЛВАНЕ А.И. Структура, электропроводимость и фотоэлектрические свойства некоторых слоистых висмутсодержащих соединений..... 63
3. СПРОГИС А.А., ШЕБАНОВ Л.А., ПЛАУДЕ А.В., КРУМИНЬ А.Э., ДИМЗА В.И. Исследование концентрационной зависимости физических свойств сегнетоэлектрических твердых растворов систем $Pb_x Ba_{1-x} TiO_3$ 79
4. РУБЕЛИС А.И., ШТЕРНБЕРГ А.Р., ГРИНВАЛД Г.Ж., КАПЛИМЯНС А.Э., УЛМАНИС У.А., ДИРДУН С.С. Исследование влияния радиации на физические свойства сегнетокерамик ЦТСЛ, СНС и твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ 107
5. КАПОСТИНЫШ П.П., ЗВИРГАДС Ю.А. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей монокристалл м $BaTiO_3$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода.... 122
6. ЛИБЕРТС Г.В., КУНДИНЫШ М.А., ГЕЛЗМАН И.Н. Исследование генерации второй оптической гармоники в монокристаллах $K_{1-x} Li_x TaO_3$ 134
7. ЛИБЕРТС Г.В., КУНДИНЫШ М.А. Выявление низкотемпературных фазовых переходов в монокристалле $Pb_{0.4} Mg_{0.3} Nb_{0.3} O_3$ методом генерации второй оптической гармоники..... 147

8. ГАЕВСКИС А.П., ФРИЦБЕРГ П.А. Влияние гидростатического давления на удельное сопротивление сверхпроводящих твердых растворов $VaPb_{1-x}Bi_xO_3$... 154

9. КЛОТИНЫШ Э.Э., КОТЛЕРИС Ю.Я., ПЕРРО И.Т. Возбуждение электрострикционных волн периодическим электрическим полем..... 164

10. БИРКС Э.Х. Некоторые термодинамические аспекты электрокалорического эффекта..... 171

11. ГАБРИСЕНКО Е.В. Группово-теоретический анализ симметрии колебаний тетрагонального триоксида вольфрама..... 183

12. БИРКС Э.Х., ФРИЦБЕРГ П.А. Методика исследования электрокалорического эффекта при высоких гидростатических давлениях..... 195

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ИМ ЯВЛЕНИЯ
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Сборник научных трудов

Рецензенты: К.К.Шварц, чл.-корр. АН ЛатвССР,
профессор;
И.А.Тале, д-р физ.-мат. наук, зав.
отделением Института фи-
зики твердого тела;
А.Я.Брокс, канд. физ.-мат. наук,
декан физико-математичес-
кого ф-та ЛГУ им. П.Стучки

Редакторы Л.Шебанов, В.Полмане
Техн. ред. М.Петровска
Корректор М.Дреймане

Подписано к печати 10.10.84. ЯТ13115 . Ф/б 60x84/16.
Бумага № 3. 13,8 физ.печ.л. 12,8 усл.печ.л. 10,5 уч.-изд.л.
Тираж 500 экз. Зак. № 1511 Цена 1 р. 60 к.

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

УДК 537.226.33;537.228.3

Круминь А.Э. ПРОЗРАЧНАЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКА В КАЧЕСТВЕ ОБЪЕКТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА.

Прозрачная сегнетокерамика является широко распространенным представителем семейства оптических поликристаллических материалов. Известно более чем 200 систем твердых растворов и соединений, на основе которых создано более чем 700 составов этого материала. Сформулированы необходимые условия получения прозрачной сегнетокерамики, рассмотрены электронно-дырочные процессы и их связь с фотогальваническим эффектом, фазовыми переходами и механизмами голографической записи. Показано, что границы кристаллитов в ПСК оказывают слабое влияние на электронные процессы, которые определяются главным образом наличием крупномасштабного флуктуационного потенциала, возникшего из-за случайного распределения собственных дефектов. Особенности фазового перехода, фотогальванический эффект и некоторые аспекты голографической записи в ЦТСЛ удовлетворительно описываются в рамках теории сильно легированных и компенсированных сегнетоэлектриков.

УДК 546.87:537.226:548.3

Спирогис А.А., Шабанов Л.А., Димза В.И., Калване А.И. СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СЛОИСТЫХ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Сообщается о синтезе и исследовании кристаллографических и некоторых фотоэлектрических характеристик висмутсодержащих слоистых соединений $Bi_2 A_{1/3} Bi_{5/6} T_{2/3} B_{1/3} O_9$ ($A = Nb, K$; $B = Nb, Ta$). Определены спектральные и временные зависимости фотопроводимости. Показано, что имеет место так называемая долговременная релаксация фотопроводимости, в частности, обнаружено явление остаточной проводимости с характерным временем спада $\tau_0 \approx 10$ с. Обнаружен фотохромный эффект в исследованных материалах. Показано, что особенности исследованных физических свойств обусловлены характером распределения в решетке больших катионов и возникновением крупномасштабных флуктуаций потенциала.

УДК 537.226.33

Спрогис А.А., Шебанов Л.А., Плауде А.В., Круминь А.Э., Димза В.И. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $Pb_x Ba_{1-x}TiO_3$.

Исследованы концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки, тепловой и фотопроводимости, сигнала ЭПР для центра Fe^{3+} , характеристик микроструктуры поверхности сегнетоэлектрических твердых растворов $Pb_x Ba_{1-x}TiO_3$. Обсуждается физическая природа немонотонных концентрационных зависимостей этих материалов. Предполагается, что в области концентраций 5-15 мол.% $PbTiO_3$ имеет место высокая степень донорно-акцепторной компенсации, воздействие чего в указанной области концентраций материал является легированным и сильно компенсированным, при этом структура характеризуется крупномасштабным (по сравнению с размерами элементарной ячейки) потенциальным рельефом. Наличие последнего в $Pb_x Ba_{1-x}TiO_3$ при $x = 5-15$ мол.% может служить причиной аномального поведения концентрационных зависимостей физических параметров этой системы. Показано, что дополнительным фактором, обуславливающим наличие "аномальной" области концентраций, является различие в динамике решетки чистых компонентов.

УДК 537.226.33:539.12.043

Рубулис А.Н., Штернберг А.Р., Гринвалд Г.Ж., Капениекс А.Э., Улмаис У.А., Линдун С.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАДИАЦИИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИК ЦТСЛ, СНС И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Ba,Sr) TiO_3 .

Проведено экспериментальное исследование радиационной стойкости керамических твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$, прозрачной сегнетокерамики скандата-ниобата свинца и прозрачной сегнетокерамики цирконата-титаната свинца, модифицированной лантаном. Образцы подвергались гамма-облучению, воздействию электронного потока и прямому облучению нейтронами в горизонтальном канале реактора ИРТ. Керамика скандата-ниобата свинца более устойчива к воздействию гамма-излучения, электронного потока и потока нейтронов в отношении сохранения первоначальных диэлектрических характеристик. В образцах исследованной прозрачной сегнетокерамики обнаружено радиационное окрашивание - сдвиг края поглощения в сторону больших длин волн. В облученном электронами скандате-ниобате свинца дополнительно выявлена полоса наведенного поглощения в области длин волн 385 нм.

УДК 537.224.33:539.26

Капостиньш П. П., Звиргзде Ю. А. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ МОНОКРИСТАЛЛОМ $BaTiO_3$ В ОБЛАСТИ СЕГНЕТО-ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА.

Рассмотрено малоугловое рассеяние рентгеновских лучей вблизи точек фазовых переходов. Экспериментально получены температурные зависимости интенсивности рассеяния в монокристалле титаната бария при различных волновых векторах. Оценка размеров неоднородностей при температуре фазового перехода составляет величину порядка 15 нм.

УДК 537.226.4:535.541.65

Либертс Г. В., Кундзиньш М. А., Гейфман И. Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $K_{1-x}Li_xTaO_3$.

Методом генерации второй оптической гармоники исследован процесс полярного упорядочения в монокристаллах тантала калия с нецентральной примесью лития. Температурная зависимость интенсивности второй гармоники в области фазового перехода и в параэлектрической фазе монокристаллов $K_{0.952}Li_{0.048}TaO_3$ интерпретирована в рамках моделей флуктуаций поляризации, термоактивированных кластеров поляризации и дипольного стекла.

УДК 537.226.4:535.541.65

Либертс Г. В., Кундзиньш М. А. ВЫЯВЛЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ МЕТОДОМ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ.

Изучены низкотемпературные фазовые переходы в монокристаллах магнониобате свинца методом генерации второй оптической гармоники в условиях, когда внешнее статическое электрическое поле отсутствует. Особенности температурной зависимости сигнала второй оптической гармоники обсуждаются на основе представлений о термоактивационном характере локального полярного упорядочения. Определена температурная область проявления механизмов локальной поляризации. Проведена количественная оценка энергии активации E полярных микрообластей ($E = 0,02$ и $0,04$ эВ).

УДК 537.312.62:539.89

Гаевский А.П., Фрицберг П.А. ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ.

Исследовано влияние гидростатического давления на удельное сопротивление твердых растворов системы $VaPb_{1-x}VxO_3$. Во всем интервале приложенных давлений (0-0,8 ГПа) удельное сопротивление линейно уменьшается с увеличением гидростатического давления. Относительное изменение удельного сопротивления образцов от гидростатического давления возрастает с увеличением доли компонента $VaVxO_3$.

УДК 534.143

Клотинш Э.Э., Котлерис Ю.Я., Перро И.Т. ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИОННЫХ ВОЛН ПЕРИОДИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ.

Получены уравнения эластодинамики для электрострикционных волн, возбуждаемых периодическим внешним электрическим полем в сегнетоэлектрике в неполярной фазе, из которых следует возможность существования стационарных параметрически возбужденных колебаний. Детально анализируется случай возбуждения моды с частотой внешнего поля. Предложенный анализ электрострикционных волн применим для любого периодического внешнего поля.

УДК 537.226.8:537.322.4

Биркс Э.Х. НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА.

В рамках термодинамического формализма показано, что электрокалорический эффект является частным случаем поведения адиабатически изолированной системы. Проведена оценка величины эффекта в случае индуцированного электрическим полем фазового перехода первого рода. Обсуждаются возможности поиска новых материалов, обладающих электрокалорическим эффектом большой величины.

УДК 584.3:534.01

Габрысенюк Е.В. ГРУППОВО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИММЕТРИИ КОЛЕБАНИЙ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ТРИОКСИДА ВОЛЬФРАМА.

Получена симметрия нормальных колебаний триоксида вольфрама в симметричных точках Γ, Z, M, A, X и R зоны Бриллюэна. Для этих точек построены матрицы, приводящие динамическую матрицу тетрагонального WO_3 к блочно-диагональной форме.

УДК 537.226.23:539.69

Биркс Э.Х., Фрицберг П.А. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРИ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ.

Разработана методика исследования электрокалорического эффекта (ЭКЭ) при гидростатических давлениях до 1,0 ГПа. Методика допускает одновременного определения ЭКЭ и поляризационных характеристик. Показана возможность корректировки экспериментально установленной величины ЭКЭ с учетом неадиабатичности измерительной ячейки. Ошибка определения величины ЭКЭ при этом не превышает 10%. Приведены результаты исследования ЭКЭ сегнетоэлектрического твердого раствора $(Pb_{0.92}Sr_{0.08})TiO_3$ при разных величинах гидростатического давления.

В рамках теоретического формализма показано, что электрокалорический эффект является частным случаем поперечной адиабатической кроссрешивки системы. Проведена оценка величины эффекта в случае квантованного электрического поля при высоком давлении порошкового рода. Обсуждены возможности поиска новых материалов, обладающих электрокалорическим эффектом большой величины.