

Министерство высшего и среднего специального образования
Научно-исследовательский институт физики твердого тела
Латвийского ордена Трудового Красного Знамени государственного
университета им. П.Стучки

На правах рукописи

БИРКС Эрик Хариевич

УДК 537.226.4

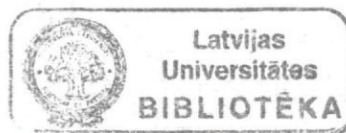
ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

01.04.07 - физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук,
ст. научн. сотр. Л. А. ШЕБАНОВ

Рига - 1986



С О Д Е Р Ж А Н И Е

ВВЕДЕНИЕ	4
I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АДИАБАТИЧЕСКИ ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ	II
I.1. Вынужденное изменение температуры адиабатически изолированной системы под влиянием внешнего воздействия	II
I.2. Термодинамическое описание ЭКЭ	13
I.3. Описание ЭКЭ в рамках теории Гинзбурга-Девоншира	15
I.4. Поведение адиабатически изолированной системы при ФП I рода	21
I.5. Скачкообразное изменение температуры в сегнетоэлектриках при индуцированном электрическом поле ФП I рода	24
2. ОБЗОР РАБОТ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ЭКЭ	29
2.1. Основные направления исследований ЭКЭ	29
2.2. ЭКЭ в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок-беспорядок	30
2.3. ЭКЭ в сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрической структуры	33
2.4. Особенности проявления ЭКЭ при низких температурах	38
2.4.1. ЭКЭ в веществах со структурой перовскита при низких температурах	38
2.4.2. ЭКЭ в щелочногалогенидных кристаллах с примесными диполями	44
2.5. Возможности практического применения ЭКЭ	49
2.5.1. Микрокриогенные устройства на основе ЭКЭ	49
2.5.2. Возможности построения преобразователей энергии на основе ЭКЭ	51

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ЭКЭ.....	54
3.1. Особенности методики исследования ЭКЭ.....	54
3.2. Описание экспериментальной установки исследований ЭКЭ и поляризационных характеристик.....	57
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКЭ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА	63
4.1. Закономерности проявления ЭКЭ в твердых растворах $(Pb_{1-x} Sr_x)TiO_3$ и $(Ba_{1-x} Sr_x)TiO_3$	63
4.2. ЭКЭ и фазовые переходы в твердых растворах $Pb_{0,99} Nb_{0,02} (Zr_{0,75} Sn_{0,20} Ti_{0,05})_{0,98} O_3$ и $Pb_{0,99} Nb_{0,02} (Hf_{0,75} Sn_{0,20} Ti_{0,05})_{0,98} O_3$	73
4.3. ЭКЭ в керамике $Pb(SC_{0,5} Nb_{0,5})O_3$, $Pb(SC_{0,5} Ta_{0,5})O_3$ и твердом растворе $Pb_{0,96} Ba_{0,04}(SC_{0,5} Nb_{0,5})O_3$	87
4.4. ЭКЭ и фазовое состояние в керамике ЦТСЛ.....	106
4.5. ЭКЭ и фазовое состояние в монокристаллах и керамике $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$	121
4.6. Особенности поведения ЭКЭ в условиях высоких ПД.....	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	143
ЛИТЕРАТУРА.....	146

В В Е Д Е Н И Е

Возникновение ниже определенной температуры спонтанно поляризованного состояния в сегнетоэлектриках обуславливает появление целого ряда примечательных свойств, имеющих как научное, так и прикладное значение. Научный интерес к изучению этих свойств в основном вызван необходимостью исследовать процесс возникновения спонтанно поляризованного состояния, представляющего собой разновидность фазовых переходов (ФП), в которых изменение структуры вещества сопровождается возникновением спонтанного дипольного момента, выявлению факторов, оказывающих влияние на это состояние, установлению природы размытых ФП, тем более, что в настоящее время отсутствуют теории, в достаточно полном виде охватывающих эти вопросы.

Несомненно, существенным стимулом изучения природы сегнетоэлектрического состояния является практическое применение сегнетоэлектрических веществ, обуславливающее необходимость проведения оценки тех или иных технических параметров, определяемых характеристиками сегнетоэлектрического состояния, а также целенаправленного поиска веществ с оптимальными для конкретного применения характеристиками.

В настоящее время нашли применение такие известные свойства сегнетоэлектриков как большая величина и нелинейность диэлектрической восприимчивости, пьезоэффект, электрооптический эффект и др. Однако, возможности применения сегнетоэлектрических веществ далеко не исчерпаны, что обусловлено не только созданием новых сегнетоэлектрических веществ с улучшенными по сравнению с ранее известными веществами характеристиками, представляющими практи-

ческий интерес, но и расширением представлений о ранее известных эффектах, не нашедших пока практическое применение. К последним следует отнести и электрокалорический эффект (ЭКЭ), заключающийся в обратимом изменении температуры адиабатически изолированного образца при изменении величины наложенного на образец электрического поля. Практический интерес к изучению этого явления связан с перспективами создания микрокриогенных устройств и преобразователей энергии на основе ЭКЭ, работающих согласно циклу Карно /1,2/. Основным условием практической реализации таких устройств является достаточно большая величина ЭКЭ.

Электрокалорический эффект определяется интегральной по полю величиной пирозлектрического коэффициента /3/, что обуславливает целенаправленность поиска веществ с большой величиной ЭКЭ среди сегнетоэлектриков, имеющих в районе сегнетоэлектрического ФП большие значения пирозлектрического коэффициента. Однако сильная зависимость пирозлектрического коэффициента от величины электрического поля в сегнетоэлектриках в районе ФП существенно затрудняет использование многочисленных данных по исследованию пирозлектрического эффекта для оценки величины ЭКЭ. Поэтому изучение ЭКЭ в сегнетоэлектриках представляет собой самостоятельную проблему, нацеленную на поиск и выявление общих закономерностей получения веществ с большой величиной ЭКЭ.

Попытки выявить вещества с большой величиной ЭКЭ, имея ввиду перспективу практического применения, долгое время оставались безуспешными. Это в первую очередь относится к поиску сегнетоэлектрических веществ с большой величиной ЭКЭ при гелиевых температурах /4,5/, острая необходимость в которых в первую очередь обусловлена проблемой охлаждения сверхпроводящих устройств /6/.

В целом состояние исследований ЭКЭ к началу проведения диссертационной работы характеризовалось весьма ограниченным кругом веществ, для которых такие исследования проведены, при этом большая величина ЭКЭ обнаружена лишь для отдельных составов твердых растворов $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ при температурах выше комнатной /7,8,9/. Естественно, эти результаты представляют интерес лишь при создании преобразователей энергии, но в то же время указывают на принципиальную возможность получения большой величины ЭКЭ в сегнетоэлектриках. Характерно, что твердые растворы $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ принадлежат к широкому классу сегнетоэлектриков со структурой перовскита с большим разнообразием физических свойств. Поэтому отдельные исследования ЭКЭ, проведенные в сегнетоэлектриках со структурой перовскита /9,10,11/ и не выявившие составы с большой величиной ЭКЭ (кроме уже упомянутых твердых растворов $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$) не могут дать представление о путях увеличения ЭКЭ, тем более, что анализ полученных данных не выходил за рамки общих соображений относительно особенностей проявления ЭКЭ в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах.

Таким образом потребность в сегнетоэлектрических веществах с большой величиной ЭКЭ при создании микрокриогенных устройств и преобразователей энергии с одной стороны и неудовлетворительное состояние исследований ЭКЭ в сегнетоэлектриках с другой обуславливает актуальность проведения данной работы, посвященной изучению ЭКЭ в сегнетоэлектриках со структурой перовскита. Основной задачей настоящей диссертационной работы явилось установление закономерностей поведения ЭКЭ в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, а также возможностей получения большой величины ЭКЭ ($\Delta T > 0,5$ К) в этом классе сегнетоэлектрических веществ. Учитывая

существенное увеличение информативности при сравнении результатов по исследованию ЭКЭ и поляризационных характеристик, наглядно показанную при уточнении температурных зависимостей спонтанной поляризации в ряде сегнетоэлектрических веществ с фазовым переходом типа порядок-беспорядок /I2, I3, I4/, в диссертационной работе было предусмотрено одновременное исследование ЭКЭ и поляризационных характеристик.

Решение поставленной задачи включало в себя несколько этапов.

1) Установление закономерностей получения сегнетоэлектрических веществ с большой величиной ЭКЭ, позволяющих выделить направление поиска веществ, перспективных для практического применения.

2) Отработка технологии изготовления и детальное исследование ЭКЭ твердого раствора $Pb_{0,99} Nb_{0,02} (Zr_{0,75} Sn_{0,20} Ti_{0,05})_{0,98} O_3$, имеющим наибольшую известную величину ЭКЭ.

3) Оценка согласно полученным закономерностям совокупности сегнетоэлектрических веществ со структурой перовскита, в которых можно ожидать большую величину ЭКЭ.

4) Исследование ЭКЭ и поляризационных характеристик выбранных составов.

5) Получение данных о характере поляризации в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом ($Pb (Mg_{1/3} Nb_{2/3}) O_3$, ЦТСЛ) на основе совместного исследования ЭКЭ и поляризационных характеристик.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы.

В первой главе на основе термодинамического формализма показано, что электрокалорический эффект является частным случаем реакции адиабатически изолированной системы на внешнее воздействие.

Фазовый переход I рода в такой системе сопровождается скачком температуры, который для некоторых сегнетоэлектриков может достигать больших значений по сравнению с "обычным" электрокалорическим эффектом.

Во второй главе дан обзор развития исследований ЭКЭ, позволяющий выделить три основных направления исследований: исследование поляризационных характеристик, поиск сегнетоэлектрических веществ с большой величиной ЭКЭ, изучение возможностей получения большой величины ЭКЭ при гелиевых температурах (ввиду особенностей поведения поляризационных и тепловых свойств при гелиевых температурах это направление следует рассматривать отдельно).

В третьей главе рассмотрены особенности методики исследований ЭКЭ. Описана установка для экспериментальных исследований ЭКЭ, в том числе в условиях высоких гидростатических давлений, проведенных в диссертационной работе.

В четвертой главе представлены полученные результаты исследований ЭКЭ и поляризационных характеристик ряда сегнетоэлектрических веществ со структурой перовскита. Показано, что большая величина ЭКЭ ($\Delta T_{\text{макс}} = 2,6 \text{ К}$) в $Pb_{0,99} Nb_{0,02} (Zr_{0,75} Sn_{0,20} Ti_{0,05})_{0,98} O_3$ обусловлена скачком энтропии при индуцированном электрическим полем ФП I рода между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами. На примере $Pb_{0,98} Nb_{0,02} (Hf_{0,75} Sn_{0,20} Ti_{0,05})_{0,98} O_3$ показано своеобразное поведение ЭКЭ, связанное с уменьшением температуры образца при увеличении электрического поля; установлены условия наблюдения такого явления. Обнаружена большая величина ЭКЭ ($\Delta T \sim 1 \text{ К}$) в $Pb(Sr_{0,5} Nb_{0,5})O_3$ и $Pb(Sr_{0,5} Ta_{0,5})O_3$, отражающая сохранение существенной температурной зависимости поляризации в области ФП при больших электрических полях. Установлен одинако-

вый характер поведения ЭКЭ и поляризационных характеристик в $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $(Pb_{0,96}Ba_{0,04})(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$, $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ (ЦТСЛ) с большим содержанием La , соответствующий представлениям о неоднородном фазовом состоянии в области размытого ФП в этих веществах. Показано, что фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние при $T \approx 200$ К в $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ является ФП I рода с энтропией перехода $\Delta S^{ФП} \approx 0,39 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³.град. Обнаружено различное поведение ЭКЭ в $(Pb_{0,33}Sr_{0,67})TiO_3$ и $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$ в условиях больших гидростатических давлений, обусловленное различным характером ФП в этих веществах.

Основные результаты проведенных исследований можно сформулировать в виде защищаемых положений.

1. Поведение ЭКЭ и поляризационных свойств в $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $(Pb_{0,96}Ba_{0,04})(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ и $Pb_{0,92}La_{0,08}(Zr_{0,70}Ti_{0,30})O_3$ имеет одинаковый характер, соответствующий представлениям о неоднородном фазовом состоянии в области размытого ФП. Индуцированный электрическим полем фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние при $T = 200 \pm 210$ К в $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ является ФП I рода с энтропией перехода $\Delta S^{ФП} \approx 0,39 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³.град.

2. $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ и $Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ обладают в районе ФП большой величиной ЭКЭ ($\Delta T_{\text{макс}} \sim 1$ К), связанной с сохранением существенной температурной зависимости поляризации при больших полях в этих веществах.

3. Большая величина ЭКЭ ($\Delta T_{\text{макс}} = 2,6$ К) в $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$ обусловлена скачком энтропии при индуцированном электрическим полем ФП между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами.

4. Обнаружено своеобразное для сегнетоэлектриков со структурой перовскита свойство ЭКЭ, наблюдаемое как уменьшение температуры образца при увеличении электрического поля. Условиями наблюдения указанного эффекта являются условия $d\epsilon/dT \gg 0$, $P_{ост} \approx 0$.

I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ ПОВЕДЕНИЯ АДИАБАТИЧЕСКИ ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ

I.1. Вынужденное изменение температуры адиабатически изолированной системы под влиянием внешнего воздействия

Первая работа по ЭКЭ /15/ своим появлением во многом стимулировалась развитием изучения и практического применения аналогичного эффекта у магнетиков - магнитокалорического эффекта и таким образом уже отражает взаимосвязь между двумя эффектами, характерными для адиабатически изолированной системы. Для того, чтобы далее развить эту связь, термодинамический формализм ЭКЭ будем рассматривать на основе общих свойств адиабатически изолированной системы. Сразу заметим, что другие способы получения уравнений ЭКЭ в рамках термодинамики /16,17/, несмотря на внешние различия, полностью аналогичны приведенному в настоящей работе подходу, и выбор того или иного способа обусловлен исключительно методологическими соображениями. В частности, способ, развитый в настоящей работе, позволяет легко проследить связь между ЭКЭ и другими явлениями в адиабатически изолированных системах, а кроме того в рамках единого подхода описать индуцированный ФП в адиабатически изолированной системе /1_/.

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

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

Для адиабатически изолированной системы ($dS = 0$) посредством (I.1) 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 к системе тепла) запрещается условием адиабатичности. Итак

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

откуда, учитывая соотношение

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

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

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

Выражение (I.4) можно интерпретировать следующим образом: изменение температуры в адиабатически изолированной системе определяется необходимостью компенсации изменения энтропии системы, вызванного изменением независимых переменных. Если, например, в качестве независимой переменной выбрано давление, из (I.4) следует хорошо известный эффект изменения температуры системы при изменении давления.

1.2. Термодинамическое описание ЭКЭ

Электрокалорический эффект (ЭКЭ) заключается в изменении энтропии системы при помещении ее в электрическое поле /3/. Если в качестве независимых переменных системы выбраны температура и электрическое поле (E), полный дифференциал энтропии имеет вид:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE. \quad (1.5)$$

При такой записи ЭКЭ характеризуется вторым слагаемым в (1.5). В случае 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 (1.4) получаем

$$dT = -\frac{T}{c_E} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE, \quad (1.6)$$

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

$$dT = -\frac{T}{c_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE. \quad (1.7)$$

Это одна из форм записи основного уравнения ЭКЭ. Если вместо E в качестве независимой переменной выбрана поляризация, аналогичные преобразования приводят к другой форме записи уравнения ЭКЭ /13/

$$dT = -\frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dP, \quad (1.8)$$

где c_p - теплоемкость при $P = \text{const}$.

До сих пор были оставлены без внимания механические условия наблюдения ЭКЭ. Это происходит по той причине, что при выводе (1.7) предполагалось, что единственным результатом изменения

электрического поля является изменение температуры. Однако это не так, поскольку существует связь между электрическими и механическими характеристиками в системе; определяемая через электрострикцию и пьезоэффект [16]. Если, например, в качестве независимой переменной кроме E выбрать деформацию x , из (1.4) получаем:

$$dT = -\frac{T}{c_{E,x}} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{T,x} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T,E} dx \right].$$

Далее, учитывая, что деформация определяется электрическим полем и при постоянной величине механических напряжений \mathcal{G} имеет вид

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial E} \right)_{\mathcal{G}} dE,$$

а также с учетом соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{E,T} = - \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_{E,x}$$

получаем величину ЭКЭ при постоянной величине механических напряжений

$$dT^{\mathcal{G}} = -\frac{T}{c_{E,x}} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{E,x} - \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_{E,x} \left(\frac{\partial x}{\partial E} \right)_{T,\mathcal{G}} \right] dE. \quad (1.9)$$

выражение в квадратных скобках определяет коэффициент полного пьезоэлектрического эффекта

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{E,\mathcal{G}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{E,x} - \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_{E,x} \left(\frac{\partial x}{\partial E} \right)_{T,\mathcal{G}}, \quad (1.10)$$

где $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{E,x}$ - коэффициент первичного пьезоэлектрического эффекта. $\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} \right)_{E,x} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial E} \right)_{T,\mathcal{G}}$ - коэффициент вторичного пьезоэлектрического эффекта.

Таким образом, величина ЭКЭ механически свободной системы ($d\mathcal{G} = 0$) выражается через полный пьезоэлектрический коэффициент.

Заметим, что коэффициенты первичного и вторичного пирозлектрического эффекта для ряда пирозлектрических веществ (в том числе сегнетоэлектрических) имеют противоположные знаки /19/, что приводит к уменьшению $(dP/dT)_{E,G}$ по сравнению с $(dP/dT)_{E,X}$.

1.3. Описание ЭКЭ в рамках теории Гинзбурга-Девоншира

Основное внимание при изучении ЭКЭ уделяется сегнетоэлектрическим веществам. Своим особым положением сегнетоэлектрики обязаны наиболее выраженной температурной зависимости поляризации, а следовательно, наивысшим электрокалорическим эффектом.

Большое разнообразие сегнетоэлектрических веществ определяет необходимость установления общих закономерностей ЭКЭ в этих веществах, а также выявления связи ЭКЭ с другими характеристиками сегнетоэлектрического состояния.

Для решения этой задачи воспользуемся результатами теории Гинзбурга-Девоншира, которая, несмотря на ряд существенных недостатков, качественно в наиболее общем виде описывает свойства вещества, испытывающих сегнетоэлектрический ФП.

Частные результаты, полученные при анализе ЭКЭ на основе теории Гинзбурга-Девоншира, содержатся в /10,12,13,16/. Согласно этой теории, связь между поляризацией и внешним электрическим полем определяется выражением

$$E = A_0(T - T_0)P + BP^3 + CP^5, \quad (1.11)$$

где A_0, B, C - константы, причем $A_0, C > 0$, а $B < 0$ для ФП I рода, $B > 0$ для ФП II рода. На основе (1.8) как для ФП I рода,

так и II рода получаем /3/

$$\Delta T = \frac{T}{c_p} \int_{P_H}^{P_K} A_0 P dP = \frac{T}{2c_p} A_0 (P_K^2 - P_H^2), \quad (1.12)$$

где P_H и P_K обозначают начальную и конечную величину поляризации. В случае, когда начальному состоянию соответствует $E = 0$, P_H равно спонтанной поляризации P_C . Выражение (1.12) в ряде случаев успешно применялось для определения температурной зависимости спонтанной поляризации (см. раздел 2.2). Однако для общего анализа поведения ЭКЭ более целесообразно выявить зависимость величины ЭКЭ от температуры и электрического поля, так как именно они являются независимыми переменными.

Рассмотрим случай небольших полей, когда можно пренебречь нелинейностью индуцированной поляризации P_H . В таком случае

$$P_H = \alpha E, \quad P_H = P_C$$

$$P_K = P_C + P_H,$$

и для величины ЭКЭ получаем выражение

$$\Delta T = \frac{T}{2c_p} A_0 (2P_C \alpha E + \alpha^2 E^2). \quad (1.13)$$

Следует различать два случая: При $T > T_0$ спонтанная поляризация отсутствует, и учитывая, что температурная зависимость α определяется законом Кюри-Вейсса

$$\alpha = \frac{1}{A_0} (T - T_0)^{-1} = \frac{C_W}{4\pi} (T - T_0)^{-1},$$

где C_W - константа Кюри-Вейсса, получаем

$$\Delta T = -\frac{1}{2c_p A_0} \frac{T}{(T - T_0)^2} E^2. \quad (1.14)$$



В сегнетоэлектрической фазе при $P_C \gg P_H$

$$\Delta T = \frac{T}{C_p} A_0 P_C \propto E. \quad (I.15)$$

В этом случае также можно получить в явном виде температурную зависимость величины ЭКЭ, однако она будет различной для ФП I рода и II рода. Для более простого случая - ФП II рода имеем

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2}{A_0} (T - T_0)^{-1} \\ P_C^2 &= - \frac{A_0 (T - T_0)}{B} \\ \Delta T &= \frac{2A_0^{1/2}}{C_p B^{1/2}} \frac{T}{(T - T_0)^{1/2}} E. \end{aligned} \quad (I.16)$$

Основной результат предсказываемый выражениями (I.14, I.16) заключается в увеличении ΔT по мере приближения и в ФП, а также в характере зависимости $\Delta T(E)$ выше и ниже температуры ФП. Эти результаты подтверждаются экспериментальными данными, например /9, 16/.

Для численной оценки рассмотрим выражение (I.14), так как применение теории Гинзбурга-Девоншира в сегнетоэлектрической фазе затруднено из-за необходимости ^{учета} доменной структуры. Итак, в параэлектрической фазе ($T > T_C$), согласно (I.14), ΔT больше для веществ с большей константой Кюри-Вейсса и меньшей теплоемкостью. Поскольку C_W у сегнетоэлектриков с ФП типа смещения приблизительно на два порядка выше по сравнению с ФП типа порядок-беспорядок /20/, а удельная объемная теплоемкость в обоих случаях имеет один порядок величины, можно ожидать, что величина ЭКЭ в сегнетоэлектриках с ФП типа смещения будет больше. На рис. I.1. представлены зависимости $\Delta T = f(T - T_C)$ при величине электрического поля

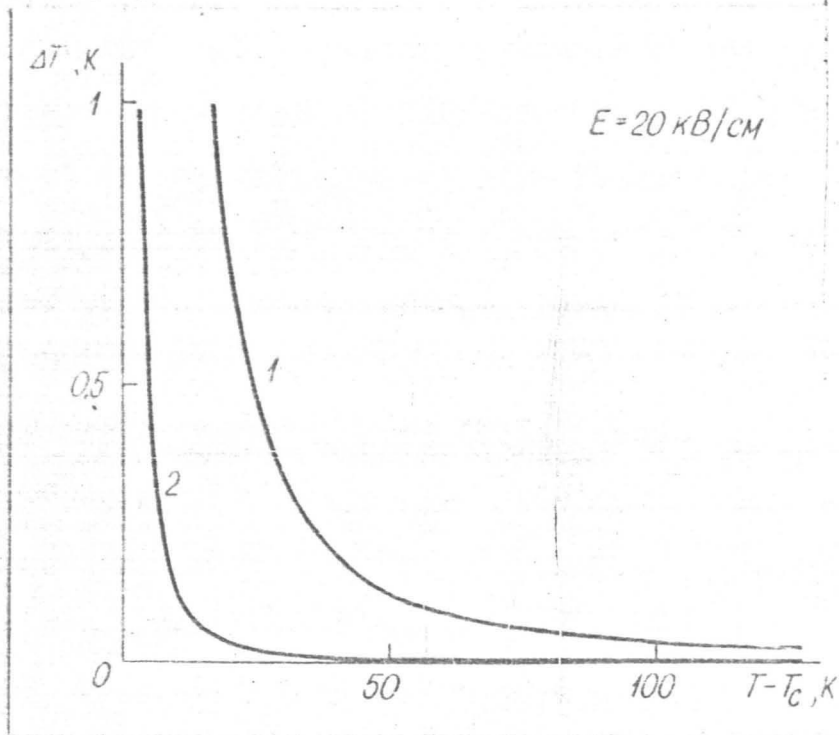


Рис. 1.1. Рассчитанные согласно (1.14) температурные зависимости величины ЭКЭ для $BaTiO_3$ (1) и KH_2PO_4 (2) при $E=20 \text{ кВ/см}$. Численные данные см. в тексте.

20 кВ/см для представителей обоих типов ФП, при этом величина C_E считается постоянной. В частности, для $BaTiO_3$, обладающим ФП смещения при $T_c = 393$ К, $C_W = 1,15 \cdot 10^5$ град /21/, $C_E \approx 0,21 \cdot 10^8$ эрг/см² /22/, а для KH_2PO_4 , обладающего ФП типа порядко-беспорядок при $T_c = 120$ К, $C_W = 3,0 \cdot 10^3$ град /23/, $C_E \approx 0,12 \cdot 10^8$ эрг/см². град /24/.

Сравнение (I.14) с экспериментом проведено лишь для KH_2PO_4 /16/. Установлено, что величина ΔT действительно пропорциональна квадрату электрического поля, однако рассчитанный на основе (I.14) коэффициент ΔT получался зависящим от температуры, т.е. нарушался закон Кюри-Вейсса. В /16/ это объясняется неточным подбором значений теплоемкости, что вполне возможно, учитывая близость температурной области исследований к T_c ($T - T_c = 3 \pm 10$ К). Следует также учесть влияние непосредственно предпереходных явлений /20/.

В общем случае достоверность (I.14) зависит от соблюдения условия линейности $P(E)$. Поэтому по мере приближения к ФП и все большему проявлению нелинейности поляризации выражение (I.14) уже не будет отражать реальное поведение ΔT . Этим, очевидно, и объясняется получение столь завышенных значений ΔT в окрестности ФП по сравнению с экспериментальными. Кроме того, в ряде случаев экспериментально обнаружена зависимость коэффициента B от температуры ($dB/dT > 0$) /25/, что после дифференцирования (I.11) по T приведет к дополнительным членам в выражении ЭКЭ.

Для того, чтобы оценить влияние указанных факторов на ЭКЭ, необходимо иметь зависимость поляризации от электрического поля. В теории Гинзбурга-Девоншира такая зависимость при $T > T_c$ в первом приближении имеет вид /26/:

$$P(E) = \frac{E}{P_0(T-T_0)} - \frac{BE^3}{A^4(T-T_0)^4} + \frac{3B^2 - CA_0(T-T_0)}{A^7(T-T_0)}$$

После дифференцирования $P(E)$ по T и подставления полученного результата в (I.7), получаем

$$\Delta = \frac{TE^2}{2C_E A_0 (T-T_0)^2} \left\{ 1 + \left[-\frac{2B}{A_0^3 (T-T_0)^3} + \frac{1}{2A_0^3 (T-T_0)^2} \frac{dB}{dT} \right] E^2 + \right. \\ \left. + \left[\frac{7B^2}{A_0^6 (T-T_0)^6} - \frac{B}{2A_0^6 (T-T_0)^5} \frac{dB}{dT} - \frac{2C}{A_0^5 (T-T_0)^5} \right] E^4 \right\} \quad (I.I7)$$

Таким образом выражение для ЭКЭ при $T > T_c$ кроме члена, обусловленного линейной зависимостью $P(E)$ при малых E содержит дополнительные слагаемые (в фигурных скобках) с более высокими степенями по E , учитывающими в первом приближении нелинейность поляризации и температурную зависимость коэффициента B . Вклады от этих слагаемых, учитывая степень $(T-T_0)$ в знаменателях, будут проявляться лишь в ограниченной области температур выше T_c , определяемой величиной E . Характерно, что для ФП I рода ($B < 0$) слагаемый при E^4 не обеспечивает ограничение $\Delta T(T)$ при $T \rightarrow T_c$.

Однако, несмотря на то, что выражение (I.I7) позволяет проследить некоторые тенденции в полевых зависимостях ЭКЭ в районе ФП выше T_c , ее практическое применение для оценки величины ЭКЭ в сегнетоэлектриках весьма ограничено. Это в первую очередь определяется условием относительной малости E , в то время как исследование ЭКЭ обычно проводится при больших изменениях электрического поля. Кроме того численные значения коэффициентов разложения Гинзбурга-Девоншира во многих случаях неизвестны, что также ограничивает круг веществ, доступных такому анализу. В то же время выражения (I.I4), (I.I5), характеризующие поведение ЭКЭ в пара-

электрической и сегнетоэлектрической фазах в достаточной отдаленности от температуры ФП, как будет показано далее, имеют существенное значение при анализе экспериментальных данных.

1.4. Поведение адиабатически изолированной системы при ФП I рода

Существенные успехи получения большой величины ЭКЭ в районе ФП из сегнето- в антисегнетоэлектрическое состояние /7,9/ обуславливают необходимость проведения анализа индуцированных электрическим полем ФП I рода /18/. Как известно, ФП I рода происходит при равенстве химических потенциалов (μ_i) двух фаз в точке с определенными значениями температуры и обобщенных сил:

$$\mu_1(T_c, A_{1c}, \dots, A_{n-1,c}) = \mu_2(T_c, A_{1c}, \dots, A_{n-1,c}), \quad (1.18)$$

где A_{ic} - набор значений обобщенных сил, удовлетворяющих равенству (1.18). 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:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{A_{1c}, \dots, A_{n-1,c}} - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{A_{1c}, \dots, A_{n-1,c}} = \Delta S^{\text{ФП}} \quad (1.19a)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial A_i}\right)_{T_c, A_{1c}, \dots, A_{i-1,c}, A_{i+1,c}, \dots, A_{n-1,c}} - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial A_i}\right)_{T_c, A_{1c}, \dots, A_{i-1,c}, A_{i+1,c}, \dots, A_{n-1,c}} = \Delta \alpha_i^{\text{ФП}} \quad (1.19b)$$

$$A_i \in \{A_1, \dots, A_{n-1}\},$$

где α_i - обобщенная координата, соответствующая обобщенной силе A_i .

Поскольку при ФП происходит смена химического потенциала системы, уравнение (I.19a) и (I.19б) 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

$$\Delta Q^{\text{ФП}} = T \Delta S^{\text{ФП}} \quad (\text{I.20})$$

Если, однако, ФП происходит 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

$$\frac{C_{A_1, \dots, A_{n-1}} \Delta T^{\text{ФП}}}{T_C} = \Delta S^{\text{ФП}} \quad (\text{I.21})$$

Подчеркнем, что $C_{A_1, \dots, A_{n-1}}$ определено согласно (I.3) и в точке ФП является вполне определенным, поскольку 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 /27/.

Посредством уравнения Клапейрона-Клаузиуса, подставляя $\Delta S^{\text{ФП}}$ согласно формуле (I.21), $\Delta T^{\text{ФП}}$ можно выразить через другие

характеристики ФП:

$$\frac{dA_i}{dT} = \frac{\Delta S^{\text{ФП}}}{\Delta a_i^{\text{ФП}}} \quad (1.22)$$

$$\Delta T^{\text{ФП}} = \frac{T}{C_{A_1, \dots, A_{n-1}}} \frac{dA_i}{dT} \Delta a_i^{\text{ФП}} \quad (1.23)$$

Кроме того, учитывая (1.20), легко получить связь между $\Delta T^{\text{ФП}}$ и скрытой теплотой перехода:

$$C_{A_1, \dots, A_{n-1}} \Delta T^{\text{ФП}} = \Delta Q^{\text{ФП}} \quad (1.24)$$

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

При сравнении прохождения ФП и изотермических и адиабатических условиях обращает на себя внимание то, что в последнем случае ФП сопровождается изменением температуры системы и таким образом изменением условия равновесия фаз. Рассмотрим на кривой равновесия фаз в плоскости (T, A) точку T_K, A_K . Если при $T=T_K$ изотермически произвести увеличение обобщенной силы, то при $A=A_K$ произойдет ФП. Если, однако, увеличение A происходит в адиабатических условиях, фазовое превращение привело бы к изменению температуры (1.21), что при $T=T_K$ уже не будет соответствовать кривой равновесия. Поэтому для того, чтобы произошел ФП необходимо увеличить обобщенную силу на величину ΔA , равную

$$\Delta A = \frac{dA}{dT} \Delta T^{\text{ФП}} \quad (1.25)$$

при условии, что $\Delta T^{\Phi\Pi} \neq f(A)$, $dA_K/dT \neq f(T)$. Учитывая (I.23), в итоге получаем

$$\Delta A = \frac{T^{\Phi\Pi}}{c_p} \left(\frac{dA}{dT} \right)^2 \Delta \alpha. \quad (\text{I.26})$$

Таким образом, при одной и той же температуре в адиабатических условиях по сравнению с изотермическими обобщенная сила, при которой будет происходить ФП, больше на величину, определенную (I.26).

I.5. Скачкообразное изменение температуры в сегнетоэлектриках при индуцированном электрическом полем ФП I рода

Рассмотрим ФП, индуцированный электрическим полем. В этом случае при определенной величине $E = E_c$ произойдет ФП I рода в полярное состояние. Характерным признаком такого перехода являются двойные петли гистерезиса $P(E)$. Для адиабатически изолированной системы, испытывающей ФП I рода, справедливо (I.21), следовательно, при критической величине электрического поля E_c температура системы скачком изменится на величину $\Delta T^{\Phi\Pi}$. Зависимость $\Delta T(E)$ системы при ФП I рода, учитывая также (I.13) при $E \neq E_c$, вместе с соответствующей двойной петлей гистерезиса графически представлена на рис. I.2. При этом следует заметить, что называть электрокалорическим эффектом скачкообразное изменение температуры, определяемое (I.21), не вполне корректно, поскольку непосредственной причиной изменения температуры под действием внешнего электрического поля является скачок энтропии при ФП, а не зависимость $S(E)$

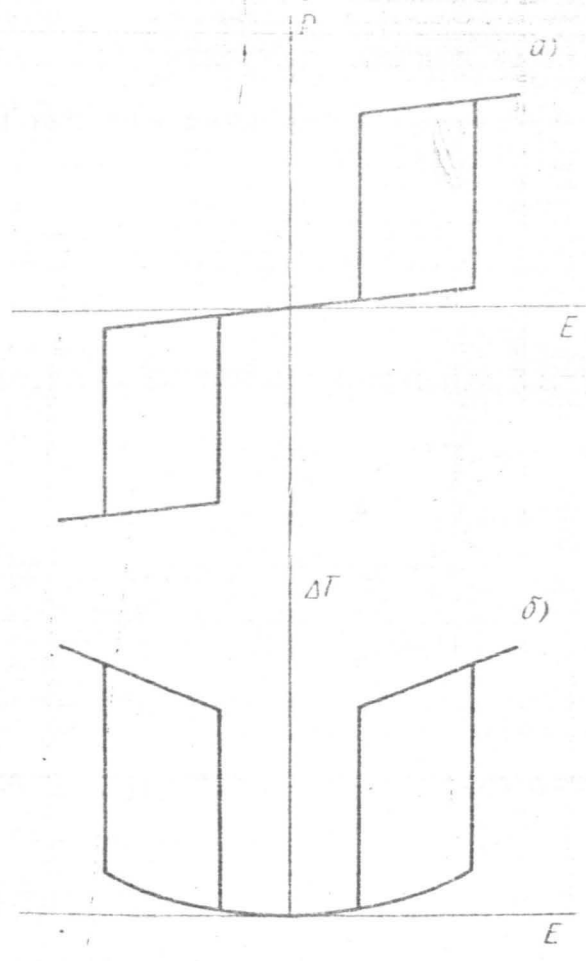


Рис. 1.2. Изменение температуры адиабатически изолированной системы в районе индуцированного электрическим полем ФП I рода (а) и соответствующая двойная петля гистерезиса (б).

Очевидно, именно такая ситуация имеет место при наблюдении большой величины ЭКЭ (до $2,6^{\circ}\text{C}$) в твердых растворах $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ /7-9/. Это подтверждает характерный вид петель гистерезиса и $\Delta T(E)$, обнаруженный в /9/.

На основе (I.23) можно привести также соотношения, определяющие $\Delta T^{\text{ФП}}$ через температурные зависимости критических величин обобщенных сил. Так, например, если в качестве обобщенной силы и координаты выбрать давление и объем, (I.23) записывается в виде

$$\Delta T^{\text{ФП}} = \frac{T_c}{C_E} \frac{dP_c}{dT} \Delta V, \quad (\text{I.27})$$

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, получаем

$$\Delta T^{\text{ФП}} = \frac{T_c}{C_E} \frac{dE_c}{dT} \Delta P, \quad (\text{I.28})$$

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

Выражения (I.21), (I.27), (I.28) позволяют провести оценку $\Delta T^{\text{ФП}}$ для сегнетоэлектрических веществ. Наиболее прямой путь состоит в вычислении $\Delta T^{\text{ФП}}$ по (I.24), используя данные о скрытой теплоте. Однако в большинстве случаев известна не скрытая, а полная теплота перехода, содержащая также вклад, обусловленный аномальными изменениями физических свойств в районе ФП. Этот вклад часто является определяющим /24,28/, что затрудняет использование (I.24) для расчета $\Delta T^{\text{ФП}}$. Поэтому представляет интерес вычисление $\Delta T^{\text{ФП}}$ согласно (I.27), (I.28).

Таблица I.1.

Исходные данные для расчета $\Delta T^{\Phi\Pi}$ по (I.24) и полученные результаты для некоторых сегнетоэлектрических веществ.

Состав	C_p (кал/мол.град)	ΔQ (кал/мол)	$\Delta T^{\Phi\Pi}$ (град)
$BaTiO_3$	30.3	47 /22/	1.5
$PbTiO_3$	36	360 /28/	10.0
KH_2PO_4	16	11 /24/	0.7
ADП ($NH_4H_2PO_4$)	20	165 /29/	8.2

Таблица I.2.

Данные по расчету $\Delta T^{\Phi\Pi}$ согласно (I.27)

Состав	dT_c/dp (град/кбар)	ΔV (Å^3)	$\Delta T^{\Phi\Pi}$ (град)
$BaTiO_3$	- 5.5 /30/	0.047 /31/ (для керамики)	1.9
		0.039 /32/ (для монокристалла)	1.6
KH_2PO_4	- 4.5 /33/	0.022 /24/	0.9

Таблица I.3

Данные по расчету $\Delta T^{\Phi\Pi}$ согласно (I.28)

Состав	dT_c/dE (град.см/кВ)	ΔP (мкКл/см ²)	$\Delta T^{\Phi\Pi}$ (град)
$BaTiO_3$	1.9	18 /34/	1.4

Результаты расчетов на основе (I.24), (I.27), (I.28) представлены в таблицах I.1 - I.3. Для $BaTiO_3$ все три выражения дают не противоречивые значения $\Delta T^{\Phi\Pi}$. Наибольшие величины $\Delta T^{\Phi\Pi}$ получены для $PbTiO_3$ и ADP , однако в последнем случае использованы данные об общей теплоте $\Phi\Pi$, хотя и наблюдаемой в узком интервале температур. Следует иметь в виду, что приведенные в таблицах величины носят только оценочный характер, поскольку численные значения характеристик $\Phi\Pi$, полученные разными авторами имеют значительный разброс. Кроме того, большинство данных рассчитаны для случая $E=0$. Следует ожидать, что по мере увеличения электрического поля $\Delta T^{\Phi\Pi}$ уменьшится, так как электрическое поле приводит к постепенному изменению характера $\Phi\Pi$ от I ко II роду. Для KH_2PO_4 , например, исчезновение признаков фазового перехода I рода наблюдается уже при 300 В/см [24]. Тем не менее полученные оценки $\Delta T^{\Phi\Pi}$ позволяют утверждать, что индуцированный электрическим полем $\Phi\Pi$ I рода представляет интерес при решении прикладных задач с использованием ЭКЭ. Подтверждением этого являются результаты, полученные при изучении ЭКЭ в твердых растворах $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ [7-9].

2. ОБЗОР РАБОТ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМУ ИЗУЧЕНИЮ ЭКЭ

2.1. Основные направления исследований ЭКЭ

Существование ЭКЭ в сегнетоэлектриках впервые было показано на кристалле сегнетовой соли уже в 1930 г. /15/, однако дальнейшее развитие эти исследования получили лишь в начале 60-ых годов, в основном благодаря идее создания охлаждающих установок при гелиевых температурах на основе ЭКЭ /35/. Проведенные далее исследования ряда сегнетоэлектриков со структурой перовскита все же показали, что величина эффекта слишком мала, чтобы иметь практический смысл в рамках интересов того времени /36,37/.

В период с 1963 по 1971 г. был развит метод определения поляризационных характеристик сегнетоэлектриков на основе сопоставления данных, полученных совместным исследованием ЭКЭ и петель диэлектрического гистерезиса. Такой подход позволил уточнить температурные зависимости спонтанной поляризации в области фазового перехода ряда кристаллов /12-14,16,38/, что в отдельных случаях имело принципиальное значение /13/.

В середине 60-ых годов была осуществлена интересная возможность получения ЭКЭ при гелиевых температурах в щелочногалогидных кристаллах с дипольными примесями /39-43/. В итоге стремительного развития этого направления была установлена и теоретически описана температурная зависимость ЭКЭ практически всех возможных комбинаций щелочногалогидных кристаллов и дипольных примесей. В ряде случаев полученные результаты представляли прикладное значение при разработке микрокриогенных устройств на основе ЭКЭ /44/.

Новый подъем в изучении ЭКЭ в сегнетоэлектриках, вызванный

острой необходимостью решения ряда прикладных задач, наметился в середине 70-ых годов. К таким задачам относится создание надежных охлаждающих установок в температурном интервале от 4 до 15 К, необходимых для развития техники сверхпроводящих устройств /6/. Это послужило основой для дальнейшего развития исследований ЭКЭ при гелиевых температурах /4,5/.

Другое направление исследования ЭКЭ связано с созданием малогабаритных преобразователей тепловой энергии в электрическую. По предварительным оценкам /2/, такие преобразователи, работающие на основе ЭКЭ, хотя и имеют невысокий КПД, характеризуются сравнительно большим отношением произведенной электрической мощности к объему и массе преобразователя. Это явилось стимулом для проведения ряда исследований ЭКЭ при температурах выше комнатной /7,8/.

Таким образом развитие исследований ЭКЭ определялось возможностями решения на его основе определенных задач как научного, так и прикладного характера.

Рассмотрим более подробно основные направления исследования ЭКЭ.

2.2. ЭКЭ в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок-беспорядок

Изучение ЭКЭ ряда кристаллов с ФП типа порядок-беспорядок проведено главным образом с целью уточнения зависимости $P_0(T)$, а также сопоставления полученных результатов с теорией Гинзбурга-Девоншира. В рамках этой теории для ФП II рода согласно (1.12) ΔT меняется пропорционально разности квадратов полной и спонтанной поляризации. Экспериментально определяя одновременно зависи-

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

Впервые такой способ получения зависимости $P_c(T)$ был осуществлен для кристалла сегнетовой соли /I2/. Было установлено четкое выполнение (I.I2) в области обоих ФП (рис.2.1). Построенная по этим данным зависимость $P_c(T)$ имела хорошее совпадение с

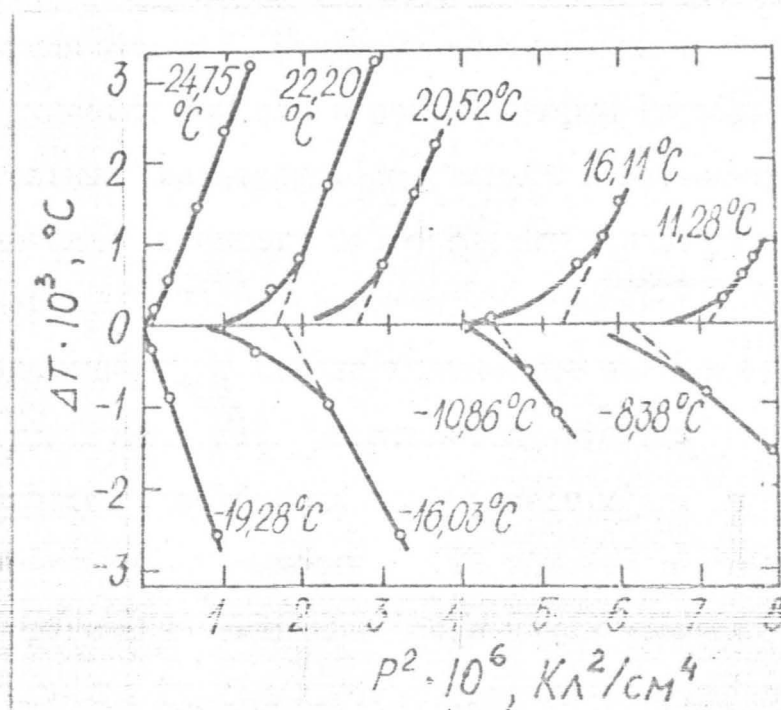


Рис. 2.1. Зависимость изменения температуры от квадрата поляризации для кристалла сегнетовой соли /I2/.

результатами, полученными ранее на основе петель гистерезиса. Точность определения P_c в сегнетоэлектрической фазе вдали от точек ФП уменьшалась из-за вклада в ΔT ориентационных процессов доменов, приводящих к появлению нелинейного участка в зависимости $\Delta T(P^2)$ при малых значениях P (рис. 2.1).

Аналогичные исследования, проведенные для кристаллов KH_2PO_4 /16/, также привели к совпадению полученной зависимости $P_c(T)$ с данными, полученными на основе петель гистерезиса. Однако способ проведенного далее прямого расчета коэффициентов разложения (I.11), основанный на сопоставлении ΔT и ΔP в районе насыщения петли гистерезиса, не надежен из-за трудностей, связанных с определением малой величины ΔP . Очевидно по этой причине полученные результаты не удается описать в рамках теории Гинзбурга-Девоншира. Экспериментальные результаты, полученные в параэлектрической фазе, подчиняются зависимости $\Delta T \sim E^2$. Это указывает на малость высших членов в (I.17) и представляет возможность косвенного определения значения C_W . Однако полученные значения C_W зависят от температуры, что в /16/ объясняется неточным подбором значений теплоемкости, необходимых при расчете C_W .

Для уточнения зависимости $P_c(T)$ кристалла KH_2PO_4 в области ФП были проведены измерения ЭКЭ в узком температурном интервале $T_c - 1^\circ C \leq T \leq T_c$ /13/. Сопоставление полученных зависимостей $P_c(T)$ с данными по исследованию петель гистерезиса показало, что из последних следует заниженные значения P_c , приводящие к ошибочному выводу о непрерывности изменения P_c при ФП. Напротив, полученные при исследовании ЭКЭ зависимости $P_c(T)$ позволили установить скачок P_c при ФП и таким образом показать, что переход в СЭ состояние в KH_2PO_4 осуществляется в результате ФП I рода /13/.

В последней работе в отличие от /16/ определение коэффициентов разложения (I.11) проведено на основе $P_c(T)$, что привело к разумным результатам.

Определение $P_c(T)$ на основе изучения ЭКЭ было проведено также для кристаллов ТГС /14/ и ТГСе /38/. Полученные зависимости $P_c(T)$ позволили установить применимость теории Гинзбурга-Девоншира к этим кристаллам.

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

2.3. ЭКЭ в сегнетоэлектриках кислороднооктаэдрической структуры^{ж)}

Работы по изучению ЭКЭ в сегнетоэлектриках с кислороднооктаэдрической структурой носят в основном качественный характер. Аналитическое описание эффекта в них остается на уровне выражения (I.13).

Исследование ЭКЭ в поликристаллическом $BaTiO_3$ проведено в /10/. Было установлено наличие острого максимума на зависимости $\Delta T(T)$ (максимальное $\Delta T \sim 0,4^\circ\text{C}$ при $E = 7,5 \text{ кВ/см}$) при температуре несколько ниже температуры максимума диэлектрической прони-

ж) Изучение ЭКЭ в указанных материалах при гелиевых температурах благодаря ряду особенностей будет рассмотрено отдельно.

цаемости, которая в отличие от последней не смещалась при изменении амплитуды E . Измерения, проведенные при температурах ниже комнатной, имели плохую воспроизводимость, что в работе объясняется гистерезисными эффектами и старением.

Исследование ЭКЭ в кристалле $LiNbO_3$ описано в [45]. При комнатной температуре зависимость $\Delta T(E)$ ведет себя линейно до полей порядка 10 кВ/см, когда начинаются необратимые процессы, связанные с изменением доменной структуры кристалла. Поскольку температура ФП у $LiNbO_3$ высока ($T_c \sim 1200^\circ C$) то dP/dT и, следовательно, ΔT при комнатной температуре имеет низкую величину ($\Delta T \sim 4 \cdot 10^{-3}^\circ C$ при $E=10$ кВ/см). При повышении температуры увеличивается электропроводность кристалла, что приводит к повышению вклада в ΔT , обусловленного выделением джоулева тепла. При температурах выше $40^\circ C$ это нежелательное явление становится определяющим.

Изучение ЭКЭ в ряде твердых растворов со структурой перовскита, имеющих различный характер поляризации, проведено в [9]. Так, в твердом растворе $(PbZrO_3)_{0,71}(BaTiO_3)_{0,29}$ с почти отсутствующей остаточной поляризацией была определена полевая зависимость ЭКЭ, имеющая выраженный нелинейный характер. Экспериментальные и рассчитанные на основе $P(E)$ значения $\Delta T(E)$ имели расхождение в пределах 12%. Раствор $Pb(Zr_{0,43}Sn_{0,43}Ti_{0,14})O_3$, напротив, обладает большой прямоугольностью петли гистерезиса и приближенно можно полагать, что dP/dT не зависит от E — это подтверждается линейностью $\Delta T(E)$ (рис.2.2). В этом случае также было проведено сравнение экспериментально определенной температурной зависимости $\Delta T(T)$ с рассчитанной на основе поляризационных измерений. Результаты совпали с точностью до 2%.

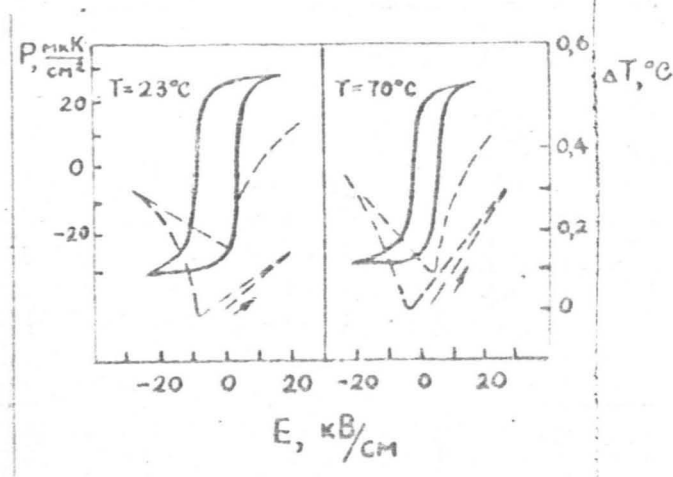


Рис. 2.2. $T(E)$ (нижние кривые) и соответствующие петли гистерезиса для твердого раствора $Pb(Zr_{0,43}Sn_{0,43}Ti_{0,14})O_3$ при температурах 23°C и 70°C /9/.

Очевидно наибольший интерес представляют результаты, полученные при изучении ЭКЭ в твердом растворе $Pb(Zr_{0,455}Sn_{0,455}Ti_{0,09})O_3$ обладающим при $T \sim 40^\circ\text{C}$ ФП между сегнетоэлектрической (СЭ) и анти-сегнетоэлектрической (АСЭ) фазами /9/. Ниже этой температуры (в СЭ фазе) зависимость $\Delta T(E)$ линейна и величина эффекта того же порядка, что и в случае $Pb(Zr_{0,43}Sn_{0,43}Ti_{0,14})O_3$. Однако при подходе к ФП в зависимостях $T(E)$ начинают проявляться впадины (рис.2.3), соответствующие участкам переполяризации на петлях гистерезиса, причем глубина их увеличивается по мере приближения к ФП. В /9/ это объясняется фазовым переходом через АСЭ состояние при переполяризации.

Действительно, в температурном интервале выше ФП (в АСЭ фазе) обнаружены двойные петли гистерезиса. Соответствующие скач-

кам поляризации при $E=E_K$ скачки температуры (рис. 2.3) однозначно

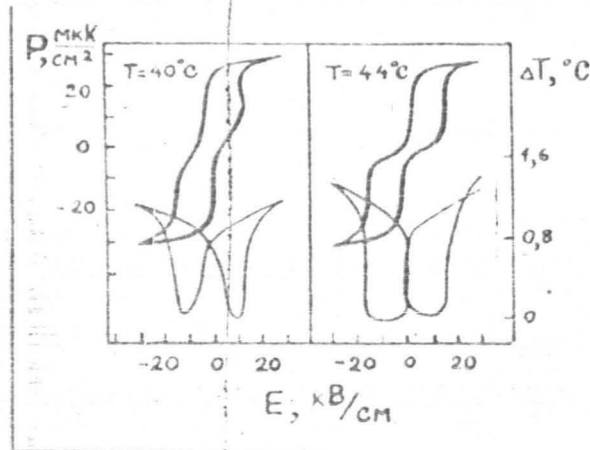


Рис. 2.3. $T(E)$ (нижние кривые) и соответствующие петли гистерезиса твердого раствора $Pb(Zr_{0,455}Sn_{0,455}Ti_{0,09})O_3$ при индуцированном электрическом полем $\Phi\Pi$ между АСЭ и СЭ фазами при температурах 40°C и 44°C /9/.

указывают на индуцированный электрическим полем $\Phi\Pi$ I рода (см. раздел I.4), в данном случае из антисегнето- в сегнетоэлектрическую фазу. Существенно, что в районе $\Phi\Pi$ и $E = 20$ кВ/см ЭКД достигает величины порядка 1°C /9/.

В последнее время эти исследования получили дальнейшее развитие благодаря необходимости создания материалов с высокими значениями ΔT для термоэлектрических преобразователей энергии /2/.

Проведенные исследования /7/ позволили обнаружить состав

$Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,68}Sn_{0,25}Ti_{0,07})_{0,98}O_3$, имеющий при температурах несколько выше $\Phi\Pi$ ($T_c = 148^\circ\text{C}$) величину $T \sim 2^\circ\text{C}$ ($E = 20$ кВ/см). Кроме того было установлено, что выше $\Phi\Pi$ $\Delta T \sim P^2$, а ниже $\Phi\Pi$ $\Delta T(P)$ имеет более сложную форму, напоминающую зависимость $\Delta T(P)$, полученную в /9/ у состава $Pb(Zr_{0,455}Sn_{0,455}Ti_{0,09})O_3$ при температурах

несколько ниже $\Phi\Pi$. Вид петель гистерезиса при $T > T_c$ указывает на индуцированный полем $\Phi\Pi$ в СЭ фазу. Проведенная в работе попытка рассчитать величину ΔT на основе поляризационных характеристик, хотя и имела расхождение с экспериментом всего лишь на 20%, неправомерна, так как не учитывает вклада скачка энтропии при $\Phi\Pi$ (I.21).

В дальнейшем при изучении влияния микроструктуры на величину ЭКЭ в составе $Pb_{0,99} Nb_{0,02} (Zr_{0,75} Sn_{0,20} Ti_{0,05})_{0,98} O_3$ было показано, что укрупнение размера зерен в керамике приводит к сужению области существования АСЭ фазы и увеличению максимума температурной зависимости ΔT , достигающего в керамике со средним размером зерна 7,6 мкм $2,6^\circ C$ /8/.

В /II/ приведены температурные зависимости ЭКЭ для керамических образцов $SrTiO_3$, $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$, а также твердых растворов $(Pb_{1-x} Sr_x)TiO_3$. Показано, что $\Delta T(T)$ в $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ характеризуется сильно размытым максимумом в области $\Phi\Pi$. Концентрационная зависимость максимальной величины $\Delta T(T)$ в системе твердых растворов $(Pb_{1-x} Sr_x)TiO_3$, $0,1 \leq x \leq 0,5$, указывает на монотонное увеличение ЭКЭ при увеличении содержания $PbTiO_3$. Однако анализ полученных результатов в указанной работе /II/ отсутствует.

Таким образом, весьма немногочисленные работы по исследованию ЭКЭ в сегнетоэлектриках со структурой перовскита к настоящему времени позволили выявить лишь одну систему, обладающую в узком интервале температур большой величиной ЭКЭ. Учитывая большое разнообразие как по составу, так по свойствам сегнетоэлектриков семейства перовскита, задача развития исследований ЭКЭ в этих веществах, как с целью расширения представлений об ЭКЭ, так и

приску веществ, обладающих для практического применения достаточно большой величиной ЭКЭ, является актуальной.

2.4. Особенности проявления ЭКЭ при низких температурах

2.4.1. ЭКЭ в веществах со структурой перовскита при низких температурах

Интерес к изучению ЭКЭ при низких температурах обусловлен необходимостью создания надежных охлаждающих установок, работающих в температурном интервале 4-15 К /6/. Естественно, критерием выбора подходящих материалов для таких установок является большая величина dP/dT в рабочем интервале температур. По существу это условие предопределяет выбор СЭ веществ с крайне низкими температурами ФП и в частности, т.н. виртуальных сегнетоэлектриков ($SrTiO_3$, $KTaO_3$), у которых подход к СЭ состоянию происходит непосредственно в районе гелиевых температур. Величина ЭКЭ при этом будет определяться особенностями поведения теплоемкости и поляризации в районе гелиевых температур.

Согласно теории теплоемкости Дебая при низких температурах теплоемкость $C \sim T^3$. Однако неоднократные исследования веществ кислороднооктаэдрической структуры, проведенные при гелиевых температурах, показали /46-48/, что уменьшение C по мере приближения к $T = 0$ происходит медленнее и для описания $C(T)$ следует учитывать дополнительный член:

$$C = aT^3 + bT^{3/2}$$

В результате увеличение ΔT при $T \rightarrow 0$ благодаря уменьшению C (см. выражение 1.7) происходит медленнее, чем это предсказывает теория Дебая. Относительно природы такого поведения теплоемкости нет единого мнения. Причиной появления дополнительного члена в теплоемкость может быть вклад от дефектов по Шоттки /48/, дипольные волны /49/, несоответствие реального колебательного спектра дебаевскому /50/. Все же полученная недавно /51/ в согласии с теорией Дебая зависимость $C(T)$ в очень чистом кристалле $BaTiO_3$ в температурном интервале 2-10 К позволяет предположить, что дополнительный вклад в теплоемкость не обусловлен фундаментальными свойствами вещества.

С другой стороны, ряд экспериментальных данных по зависимости $\mathcal{E}(T)$ в виртуальных сегнетоэлектриках при гелиевых температурах показал /52-56/, что $\mathcal{E}(T)$ (и, соответственно $P(T)$ в этом температурном интервале не подчиняется теории Гинзбурга-Девоншира, а описывается более сложной температурной зависимостью типа

$$\mathcal{E} = A \frac{B}{1/2 T_1 \operatorname{cth} \frac{T_1}{2T} - T_0} ; T_0; T_1 - \text{константы} \quad (2.1)$$

полученной впервые на основе упрощенной квантомеханической модели /57/, а впоследствии и в рамках микроскопической теории /58/. Она приводит к выводу, что $dP/dT \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ К. Исследования изменения характера поведения $\mathcal{E}(T)$ в твердых растворах $(K_{1-x} Li_x) TaO_3$ и $K(Ta_{1-x} Nb_x) O_3$ при увеличении концентрации Li и Nb показали, что переход к зависимости $\mathcal{E}(T)$, описываемой согласно теории Гинзбурга-Девоншира, происходит лишь при $T > 80$ К /55/. Поэтому можно ожидать, что выражение (2.1) описывает общие черты поведения сегнетоэлектриков с $\Phi\Pi$ в районе гелиевых температур.

Однако даже учет указанных особенностей не позволяет провести количественную оценку ЭКЭ, так как виртуальные сегнетоэлектрики обладают сильно выраженной нелинейностью поляризации при низких температурах, а данные о поведении виртуальных сегнетоэлектриков в сильных электрических полях весьма противоречивы /59-62/.

Другая возможность анализа ЭКЭ заключается в непосредственном расчете энтропии на основе данных о колебательном спектре вещества и его изменении во внешнем электрическом поле. Такой анализ для $SrTiO_3$ и $KTaO_3$ был проведен в /6,63/. Было установлено, что вклад мягкой оптической моды (непосредственно взаимодействующей с электрическим полем) в общую энтропию значительно меньше вклада акустических мод (рис.2.4). Кроме того изменение

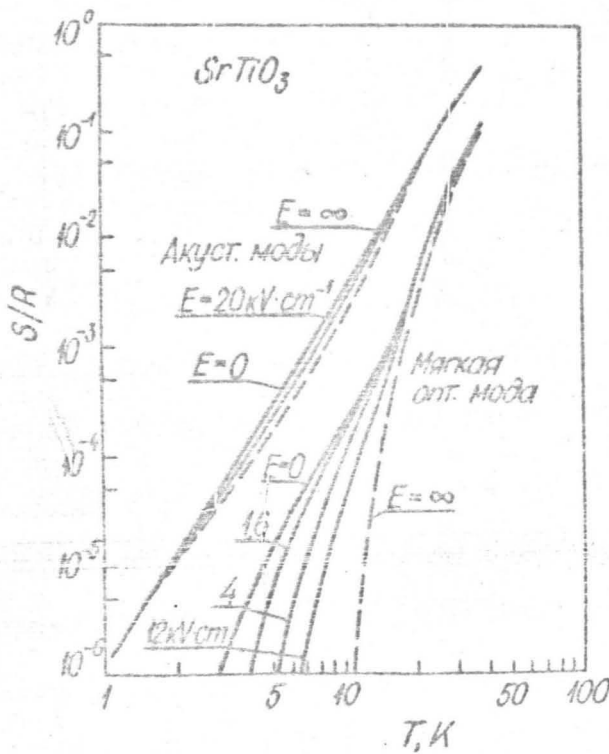


Рис.2.4. Температурные зависимости вкладов в энтропию оптических и акустических мод, рассчитанные на основе данных о колебательном спектре решетки $SrTiO_3$ /6/.

спектра колебаний при низких температурах предопределяет резкое уменьшение величины ЭКЭ при $T < 10$ К. Разумеется, из-за отсутствия полной информации о колебательном спектре решетки $SrTiO_3$ и $KTaO_3$ к достоверности проведенных расчетов следует отнестись осторожно, тем более, что они не вполне подтверждаются экспериментальными результатами исследования ЭКЭ в виртуальных сегнетоэлектриках.

История экспериментального изучения ЭКЭ в виртуальных сегнетоэлектриках, главным образом $SrTiO_3$, насчитывает свыше 30 лет. В частности, исследования керамических образцов $SrTiO_3$ и $CdTiO_3$ в температурном интервале от 17 К до 78 К были проведены в /35/. В обоих веществах при понижении температуры вплоть до 17 К наблюдается увеличение ΔT , хотя по абсолютной величине эффект мал ($\Delta T \sim 6 \cdot 10^{-2}$ К для $SrTiO_3$ и $T \sim 2 \cdot 10^{-2}$ К для $CdTiO_3$ при $E = 8$ кВ/см). Однако дальнейшие исследования, проведенные на монокристаллах $SrTiO_3$, обнаружили спад ΔT при более низких температурах /36,37/.

При более подробном изучении ЭКЭ в $SrTiO_3$ /4/, проведенном за последнее время, было установлено, что при низких температурах ΔT состоит из двух вкладов (рис.2.5). Один из них, обусловленный ЭКЭ, имеет весьма слабую температурную зависимость с плавным максимумом около 10К. Второй вклад, связанный с необратимым гистерезисным нагревом, резко увеличивается при понижении температуры, и при некоторой температуре $T_{пр} = f(E)$ становится определяющим (например, для $E = 5,4$ кВ/см $T_{пр} = 7,4$ К). Было показано, что соответствующая этому нагреву теплота Q_H при $T < 10$ К не зависит от температуры.

Аналогичные результаты были получены для $KTaO_3$ /5/.

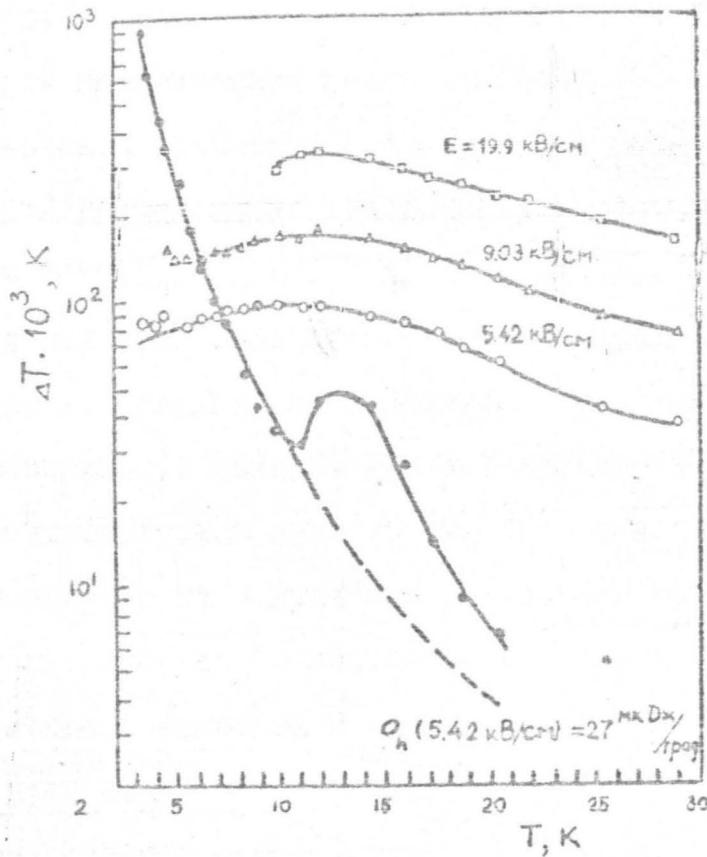


Рис.2.5. Температурные зависимости ΔT , обусловленные ЭКЭ при разных величинах электрического поля и гистерезисным нагревом ($E=5,42$ кВ/см) керамики $SrTiO_3$ [4].

Дополнительно было установлено, что при малых значениях E имеет место $Q_h \sim E^2$, а при увеличении E Q_h стремится к насыщению. По данным $\epsilon(E)$ было установлено, что гистерезисные эффекты действительно наблюдаются во всем исследованном интервале температур, однако величина Q_h , рассчитанная по этим данным, значительно меньше экспериментально наблюдаемой. Последнее объясняется различными тепловыми условиями проведения измерений (адиабатически-

ми в случае измерения ΔT и изотермическими в случае определения $\varepsilon(E)$.

Таким образом, несмотря на многократные попытки получить достаточную для практических целей величину ЭКЭ в сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрической структуры при гелиевых температурах, результаты проведенных исследований к настоящему времени следует признать отрицательными. В то-же время при оценке величины ЭКЭ в виртуальных сегнетоэлектриках следует учесть следующие моменты. Во-первых, большое разнообразие полученных результатов как по полевой зависимости поляризации в виртуальных сегнетоэлектриках, так по температурной зависимости теплоемкости указывает на существенное влияние на полученные результаты специфических свойств, характерных для исследованных образцов, в том числе характера дефектности вещества и состояния поверхности. Это несомненно затрудняет оценить возможности получения более высоких значений ЭКЭ при гелиевых температурах. Во вторых, величина ЭКЭ в монокристаллах $SrTiO_3$ ($\Delta T = 0,28$ К при $T = 11,5$ К, $E = 7$ кВ/см /37/ или $\Delta T = 0,3$ К при $T = 11$ К, $E = 19,9$ кВ/см /6/) представляла бы практический интерес при условии увеличения электрического поля до 30÷40 кВ/см, если при этом не становится существенным необратимый нагрев образцов.

2.4.2. ЭКЭ в щелочногалогидных кристаллах с примесными диполями

Иной способ получения ЭКЭ при низких температурах заключается в изменении энтропии дипольных дефектов под действием внешнего электрического поля. В этом случае рассматривается решетка с диэлектрической проницаемостью ϵ ; в которой дефекты создают набор слабо взаимодействующих диполей, имеющих несколько энергетически вырожденных ориентационных состояний, разделенных барьером с высотой ΔU . В отсутствие электрического поля диполи, благодаря тепловым флуктуациям или туннелированию перескакивают между этими состояниями, не имея выделенного направления в пространстве. Внешнее электрическое поле $E_{вн}$ снимает вырождение, создавая тем самым выделенное направление ориентации диполей. Следует подчеркнуть, что энергия связи диполя (или крепления дефекта на соответствующем узле решетки) должна быть достаточно большой, чтобы тепловая энергия не приводила к разрыву связей и образованию ионов, перемещение которых в электрическом поле привело бы к сквозной проводимости. Это условие, например, часто нарушается в щелочно-земельных галоидах /64/.

При полном упорядочении из начального полностью неупорядоченного состояния энтропия дипольной подсистемы изменится на максимальную величину, равную

$$\Delta S_{\text{макс}} = kN \ln \omega, \quad (2.2)$$

где N - число диполей,

ω - число энергетически вырожденных состояний,

k - постоянная Больцмана.

Проследим, при каких условиях можно получить максимальное изменение энтропии (2.2). Полная ориентационная неупорядоченность при $E = 0$ означает, что энергия взаимодействия между диполями (электрическая или деформационная) намного меньше тепловой. С другой стороны, полное упорядочение в электрическом поле возможно лишь в том случае, если тепловая энергия меньше энергии взаимодействия W_E между локальным электрическим полем, определяемым согласно Лорентцу выражением

$$E_{\text{лок}} = \frac{\epsilon + 2}{3} E_{\text{вн}} ,$$

и отдельными диполями. Эти условия можно записать в следующем виде

$$W_{\text{вз}} < kT < W_E , \quad (2.3)$$

где $W_E = \vec{\mu} \vec{E}_{\text{лок}}$, μ - дипольный момент.

Следует также учесть, что упорядочение электрическим полем возможно только при температурах выше температуры "вмерзания" диполей, т.е.

$$kT \geq \Delta U . \quad (2.4)$$

Таким образом, (2.2) является предельно достигаемым изменением энтропии при выполнении условий (2.3), (2.4). В общем случае энтропия совокупности взаимодействующих диполей как функция T и E определяется весьма громоздкими выражениями, вид которых зависит от возможных направлений ориентации диполей по отношению к кристаллографическим осям, а также взаимной ориентации этих направлений и электрического поля. Эти выражения приведены в работах /40-43/, а в /65/ на их основе построен график $\Delta T(T, E)$ для случая ориентации OH^- диполей в решетке NaCl в направлении $[100]$ кубической решетки и ориентации E параллельно этому на-

правлению (рис.2.6). Максимум на зависимости $\Delta T(T)$ в этом случае связан не с замораживанием ориентационного движения диполей, а с туннельным расщеплением Δ ориентационных состояний. Иными слова-

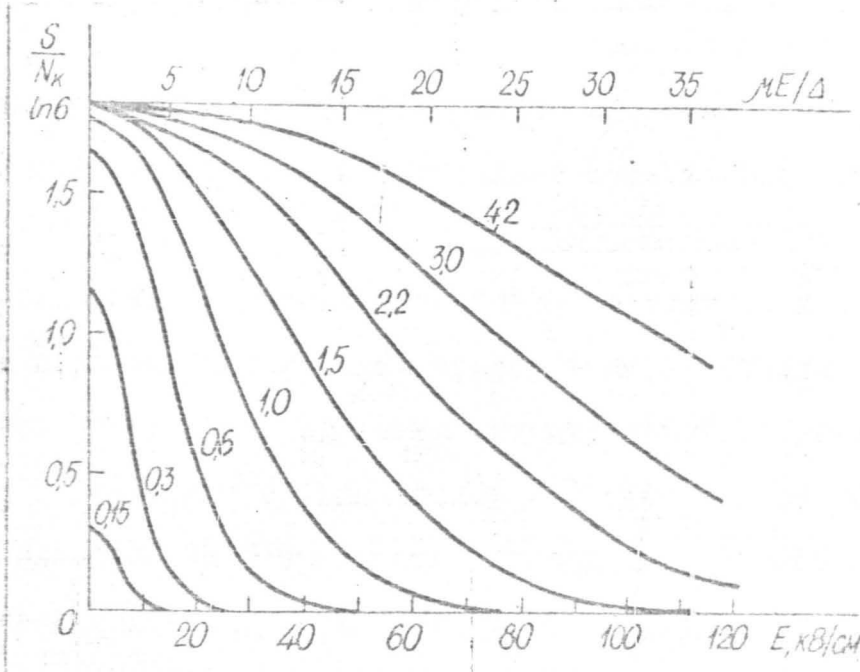


Рис.2.6. Зависимость энтропии системы диполей в $KCl:OH^-$ от электрического поля $E \parallel [100]$, рассчитанные при разных температурах (цифрами у кривых указана температура в градусах Кельвина) /65/.

ми, туннелирование диполей между ориентационными состояниями снимает вырождение, и при достаточно низкой температуре ($kT \sim \Delta$) диполи преимущественно располагаются на нижнем расщепленном уровне; приводя тем самым к уменьшению энтропии. Например, в случае $NaCl$, легированного OH^- , Δ/k составляет 0,3 К, в случае $RbCl$, легированного CN^- , $\Delta/k = 0,18$ К /43/.

Уменьшение $\Delta T(T)$ в сторону высоких температур обусловлено как увеличением тепловой энергии, так и теплоемкостью решетки.

Это можно показать, учитывая, что энтропия решетки практически не зависит от E . Поэтому в (1.6) в качестве C_E выступает теплоемкость решетки, и при низких температурах, согласно теории Дебая

$$C_E = \kappa \left(\frac{T}{\theta} \right)^3, \quad (2.5)$$

где κ - константа; θ - температура Дебая. Резкое увеличение C_E при повышении температуры и определяет существенное уменьшение ΔT .

Экспериментальные исследования ЭКЭ в веществах с дипольными примесями ограничиваются щелочногалогидными кристаллами, в которых диполи образуются путем введения нецентральной примеси (например, $KCl - Li^+$ /41/, или группы атомов $KCl : OH^-$ /39,40,42/.

Для иллюстрации возможностей охлаждения при помощи ЭКЭ в щелочногалогидных кристаллах укажем, что в случае $NaCl$, легированного $10^{18} \text{ см}^{-3} OH^-$, получено изменение температуры от 1,3 до 0,4 К /42/, а в случае $RbCl$, легированного $10^{18} \text{ см}^{-3} CN^-$ благодаря меньшему туннельному расщеплению, возможно получить охлаждение до 0,04 К при начальной температуре 0,08 К /43/.

Учитывая трудности получения большей величины ЭКЭ при гелиевых температурах в сегнетоэлектриках, следует рассмотреть возможности увеличения ЭКЭ в веществах с примесными диполями, особенно при температурах выше 1 К. В принципе увеличение ЭКЭ может достигаться несколькими способами. Во-первых, это смещение температуры максимума $\Delta T(T)$ в сторону высоких температур. Согласно (2.3), это достигается увеличением W_E . Поскольку $E_{вн}$ ограничено величиной пробивного напряжения, W_E можно увеличить, если увеличить значение дипольного момента отдельного дефекта и, возможно, ди-

электрическую проницаемость среды. Однако экспериментальные данные, полученные для различных веществ (в том числе щелочных галогидов, щелочноземельных галогидов, оксидов /65,66/) показывают, что величина дипольного момента не превышает величину порядка 6 Д. Проводя аналогию с $NaCl:OH^{-}$, эта величина соответствует максимуму $\Delta T(T)$ при $T \sim 4$ К. Относительно увеличения энергии взаимодействия при увеличении ϵ среды нет экспериментальных данных. Можно лишь указать, что увеличение ϵ должно сопровождаться увеличением взаимодействия примесного диполя со средой, в результате чего проведенный выше анализ теряет силу. Во-вторых, увеличение ΔT , согласно (2.2) достигается увеличением числа диполей. Однако увеличение концентрации диполей приводит к увеличению их взаимодействия, определяемой по-видимому, не электрическими дипольными силами, а механическими, приводящими при определенной концентрации дефектов к образованию кластеров (скоплений дефектов) /67/. Для устранения образования кластеров обычно применяется закалка, однако она часто оказывается неэффективной. Следовательно, этот способ увеличения ЭКЭ является состоятельным только в том случае, если удастся избежать образования скоплений дефектов. И в третьих, следует рассмотреть возможность увеличения ЭКЭ, уменьшая теплоемкость решетки /68/. Согласно (2.5), уменьшению теплоемкости решетки соответствует увеличение θ . С такой точки зрения представляют интерес такие вещества, как LiF ($\theta \approx 730$ К), BeO ($\theta \approx 1000$ К), MgO ($\theta \approx 940$ К) /69/. К сожалению, экспериментальные данные о возможностях создания ориентируемых электрическим полем диполей в этих веществах отсутствуют.

Таким образом, несмотря на принципиальные возможности увеличения ЭКЭ в веществах с примесными диполями, ограниченность

экспериментальных данных по образованию дипольных дефектов в широком классе веществ затрудняет провести оценку перспективности материалов с примесными диполями при решении вопроса о путях увеличения ЭКЭ при низких температурах.

2.5. Возможности практического применения ЭКЭ

2.5.1. Микрокриогенные устройства на основе ЭКЭ

Развитие исследований ЭКЭ в значительной мере связано с идеями практического применения эффекта. Основным направлением возможного применения ЭКЭ является создание микрокриогенных устройств на его основе. Отличительными особенностями таких устройств являются малогабаритность, надежность из-за отсутствия движущихся узлов, а также принципиальная возможность перекрытия некоторых сложных с точки зрения криогенной техники температурных интервалов, каким, в частности, является интервал 4-15 К /6/.

Описание принципов построения микрокриогенных устройств на основе ЭКЭ содержится в /1/ и основано на реализации цикла Карно, в котором рабочим телом является сегнетоэлектрическое вещество с сильно выраженным электрокалорическим эффектом. Получение цикла Карно на основе ЭКЭ заключается в следующем (рис.2.7). В начальном этапе (участок 1-2) на рабочее тело адиабатически накладывается электрическое поле, что в результате ЭКЭ приведет к увеличению температуры тела от T_1 до T_2 . Дальнейшее нарастание поля в участке 2-3 происходит одновременно с отводом теплоты от рабочего тела к тепловому резервуару \mathcal{D} (изотермический процесс),

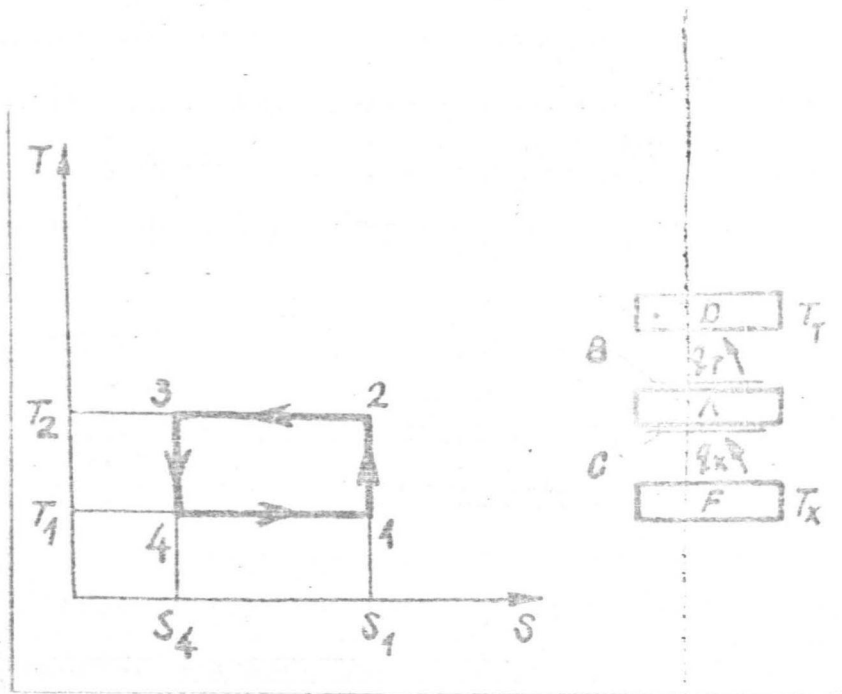


Рис. 2.7. Принцип действия электрокалорической охлаждающей установки, работающей согласно циклу Карно /1/.

в результате энтропия рабочего тела уменьшится. При последующем уменьшении электрического поля в адиабатических условиях (процесс 3-4) температура рабочего тела понижается от T_2 до T_1 . И, наконец, дальнейшее уменьшение электрического поля до начального значения при тепловом контакте с охлаждаемым объектом F позволяет отвести от последнего теплоту q_x . Площадь 1-2-3-4 такого цикла численно равна работе совершаемой электрическим полем при переносе теплоты q_x от охлаждаемого объекта к тепловому резервуару.

Поскольку изменение температуры, обусловленное ЭКЭ, относительно мала, создание реального охлаждающего устройства предусматривает использование каскада сегнетоэлектрических элементов, подобранных таким образом, чтобы каждый последующий элемент обеспечивал охлаждение при более низкой температуре. В таком случае изменение температуры охлаждаемого объекта будет определяться

суммарным воздействием всех элементов каскада, что увеличит эффективность охлаждения такого устройства. С различными вариантами реализации каскадных охлаждающих устройств, работающих на основе ЭКЭ можно познакомиться в /70-73/.

2.5.2. Возможности построения преобразователей энергии на основе ЭКЭ

Другое направление возможного применения ЭКЭ связано с необходимостью создания малогабаритных преобразователей тепловой энергии в электрическую. Оригинальное решение таких преобразователей предложено в /2,74/ и основано на реализации цикла Карно, изменение температуры в котором достигается благодаря ЭКЭ.

Основная электрическая схема такого преобразователя содержит активный элемент в виде конденсатора из СЭ материала и индуктивность, которая предназначена для отвода произведенной электрической мощности и уменьшения гистерезисных потерь. В отсутствие подвода теплоты такой контур совершает затухающие колебания, связанные с циркуляцией энергии между конденсатором и индуктивностью. Поскольку при этом изменяется электрическое поле на конденсаторе, благодаря ЭКЭ будет колебаться и температура рабочего тела — сегнетоэлектрика. Осуществление термодинамического цикла достигается в результате подвода к рабочему телу в определенный момент снижения электрического поля пара, близкого к насыщению и его отвода при увеличении поля. Изменение энтропии рабочего тела при таких условиях обеспечит конденсация и последующее испарение пара в результате изменения температуры рабочего тела (рис.2.8).

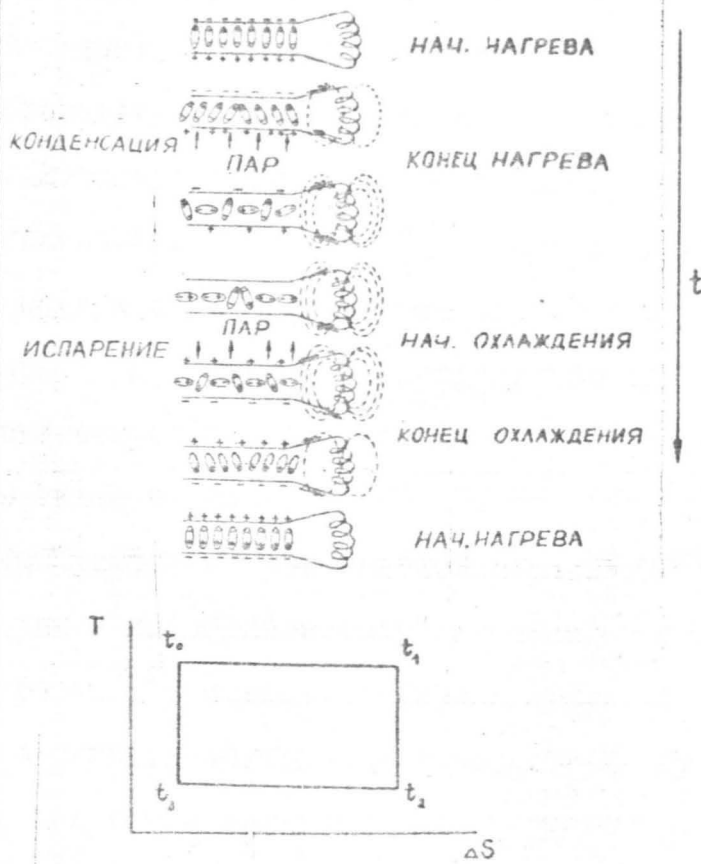


Рис. 2.8. Образование цикла Карно в преобразователе энергии на основе ЭКЭ /2/.

Условием получения значительной произведенной электрической энергии является не только большая величина ЭКЭ, но и большая частота прохождения цикла. Согласно предварительным оценкам /2/, такой преобразователь позволяет получить электрическую мощность порядка 100 MW на 1 м^3 объема преобразователя, что значительно больше соответствующих характеристик других видов преобразователей.

Для оценки применимости конкретных СЭ веществ в преобразователях энергии, работающих на основе ЭКЭ, в /75/ предложен т.н.

"фактор годности":

$$M = \Delta T / T = \frac{A_0 P_c^2}{4\pi C}, \quad (2.6)$$

позволяющий оценить применимость конкретных СЭ вещества при создании преобразователей энергии на основе ЭКЭ. Однако сравнение (2.6) и (1.12) показывает, что предложенный критерий ошибочен, так как согласно (1.12) именно P_c^2 следует вычитать из квадрата общей поляризации при расчете ΔT . Это и естественно, поскольку полярное упорядочение, определяемое спонтанной поляризацией, уже существует без внешнего электрического поля и не может вносить вклад и величину ЭКЭ.

Основным условием практической реализации как охлаждающих устройств, так и преобразователей энергии на основе ЭКЭ является большая (порядка 1°C и выше) величина эффекта. Однако, несмотря на то, что в сегнетоэлектрических веществах нет принципиальных ограничений получения величины ЭКЭ, достаточной для практического применения, при экспериментальном исследовании установлено, что в большинстве случаев ЭКЭ имеет величину значительно ниже 1°C . Согласно анализу, проведенному в разделе I, основной причиной малой величины ЭКЭ в сегнетоэлектриках является существенное увеличение нелинейности поляризации в районе ФП, и как следствие уменьшение крутизны зависимости $P(T)$ при увеличении E . Поэтому следует изыскать особые пути получения достаточной для реализации описанных прикладных задач величины ЭКЭ, каким, в частности, является использование скрытой теплоты ФП I рода (см. раздел I.5).

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ЭКЭ

3.1. Особенности методики исследования ЭКЭ

Методика исследования ЭКЭ в принципе не сложна. Кратко рассмотрим основные моменты реализации установок по измерению ЭКЭ, описанные в литературе /7,8,10,12,13,16,76/. Основная схема измерений состоит из цепи высоковольтного электрического поля (импульсного при одиночных измерениях ΔT /10,12,13,16/ и пилообразного при непрерывном снятии кривой $\Delta T(E)$ /7,8/) на адиабатически изолированных образцах в виде плоскопараллельных конденсаторов и цепи регистрации изменения температуры образцов. Измерения температуры образцов, как правило, осуществляется термопарой (лишь в одном случае применялось термосопротивление /13/), что объясняется необходимостью измерения весьма малых ΔT , обусловленных ЭКЭ. Чувствительность измерения температуры при этом колеблется в пределах от 10^{-3} до 10^{-4} °С.

Условие адиабатичности практически сводится к тому, чтобы время определения ΔT было значительно меньше времени тепловой релаксации образцов к температуре окружающей среды. Поэтому термопара, предназначенная для измерения ЭКЭ, должна быть малоинерционной, а также обладать малой теплоемкостью в части, имеющей непосредственный контакт с образцами.

Учитывая относительно большое время измерения, характерное для термопарных устройств (порядка секунды), основной задачей при реализации установки измерения ЭКЭ является увеличение в разумных пределах время тепловой релаксации образцов с окружающей средой. Имеется несколько путей решения такой задачи. Так, например,

конец термопары можно поместить в зазор между двумя идентичными образцами /10,12/, что позволяет увеличить поверхность контакта термопары с образцом, а также время тепловой релаксации с окружающей средой. Можно также поместить конец термопары в отверстие, просверленное для этой цели в боковой грани образца /7,8/. И, наконец, для исключения передачи тепла по воздуху, измерения ЭКЭ следует проводить в вакууме /10/.

Выбор способа реализации адиабатических условий зависит от конкретных экспериментальных требований. Если, например, измеряется изменение температуры в результате однократного ступенчатого изменения E , время тепловой релаксации образца к температуре окружающей среды может быть значительно меньше по сравнению с непрерывным измерением кривой $\Delta T(E)$.

Характерной особенностью анализа экспериментальных результатов исследования ЭКЭ является их сравнение с поляризационными характеристиками как на основе общих термодинамических выражений, так и в рамках теории Гинзбурга-Девоншира. Поэтому в большинстве случаев экспериментальные установки исследований ЭКЭ дополняются схемой Сойэра-Тауэра и одновременно с ЭКЭ снимаются петли диэлектрического гистерезиса.

При анализе экспериментальных результатов по исследованию ЭКЭ следует учесть, что к изменению температуры, вызванному электрическим полем, может привести не только ЭКЭ. В /45/ для кристалла $LiNbO_3$ проведено сравнение вкладов в ΔT , вызванных выделением джоулева тепла, изменением доменной структуры (гистерезисным нагревом) и эффектом Пельтье. Возникновение последнего возможно в случае неидентичности приконтактных областей образца. Оценка, проведенная для $LiNbO_3$, все же показала, что в слу-

чае малой электропроводности (в противном случае становится существенным и вклад джоулева тепла) эффектом Пельтье можно пренебречь.

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

Несомненно, основное ограничение при исследовании ЭКЭ представляет выделение джоулева тепла. Изменение температуры адиабатически изолированной системы, обусловленное джоулевым теплом, можно оценить на основе выражения

$$\Delta T = \frac{1}{C_p} \frac{E}{\rho} t, \quad (3.1)$$

где ρ - удельное сопротивление, t - время. Естественно, влияние джоулева тепла на ЭКЭ будет определяться не только удельным сопротивлением и временем проведения измерения, но и соотношением (3.1) с величиной ΔT , обусловленной ЭКЭ при том же E . При $E = 20$ кВ/см и $C = 2,4$ Дж/град.см³ (такая величина теплоемкости типична для веществ со структурой перовскита при $T > +100^\circ\text{C}$ /77/) у образцов с удельным сопротивлением 10^{10} Ом.см скорость увеличения температуры, определяемая джоулевым теплом, составляет $1,7 \cdot 10^{-2}$ град/с. Практически в большинстве случаев удельное сопротивление порядка $10^{10} + 10^{11}$ Ом.см определяет нижний предел, допускающий экспериментальное изучение ЭКЭ. Это условие существенно ограничивает возможности исследования ЭКЭ при высоких темпера-

турах. В принципе, учитывая быстроту отклика температуры на изменение E , обусловленного ЭКЭ, эту проблему в значительной мере можно решить путем сокращения времени измерения ΔT . Учитывая большое время измерения, характерное для термопарных устройств, необходим поиск качественно новых возможностей измерения температуры. Однако информация о проведении таких поисков отсутствует.

3.2. Описание экспериментальной установки исследований ЭКЭ и поляризационных характеристик

В настоящей работе, учитывая большой объем предполагаемых экспериментальных исследований ЭКЭ и связанную с этим необходимость многократной замены образцов в измерительной ячейке, при разработке экспериментальной установки было обращено внимание на обеспечении оперативности как в процессе измерения, так и замены образцов, а также надежности получаемых экспериментальных данных.

Измерения ЭКЭ проводились на воздухе. Примененная в качестве датчика температуры медь-константановая термопара вместе с общим электрическим выводом помещалась в зазор между широкими гранями двух идентичных образцов. Для предотвращения наводок на термопарную цепь общий вывод во время измерения ЭКЭ был заземлен. Образцы фиксировались между двумя контактами, обеспечивающими подачу высоковольтного электрического поля на каждый образец. Контакты изготавливались из тонкой серебряной проволоки. Такая фиксация образцов в большинстве случаев позволила обеспечить выполнение условия адиабатичности во время одиночных измерений ΔT .

Для установления температурной и полевой зависимости ЭКЭ из-

мерения проводились в термостате, обеспечивающем стабилизацию температуры в интервале от -160 до $+200^{\circ}\text{C}$ не хуже $0,001^{\circ}\text{C}$. Управление стабилизацией температуры осуществлялось намотанным между корпусом термостата и нагревательной обмоткой термосопротивлением. Термосопротивление и нагревательная обмотка соединены с терморегулирующим блоком, изготовленным в отделении физики сегнетоэлектриков НИИ ФТТ ЛГУ. Традиционный способ регулировки температуры этого блока основан на балансировке моста сопротивлений, в одно плечо которого включено термосопротивление. Усиленный сигнал разбалансировки управляет тиристорным регулятором мощности, который питает нагревательную обмотку. Для проведения измерений при температурах ниже комнатной термостат погружался в сосуд с жидким азотом.

Снятие полевой зависимости ЭКЭ при непрерывном изменении E затруднено из-за большого времени измерения, определяемого инерционностью термопарной цепи по сравнению с временем тепловой релаксации образцов к температуре окружающей среды. Поэтому кривые $\Delta T(E)$ были построены по точкам путем измерения ΔT при быстром наложении или снятии поля определенной величины. При этом во избежание неоднозначности полученных результатов, связанных с гистерезисными процессами поляризации, измерения проводились начиная от максимальной величины поля $E_{\text{макс}} \sim 20 \text{ кВ/см}$ с постепенным уменьшением конечного значения поля до $E_{\text{мин}}$, соответствующего минимуму на кривой $\Delta T(E)$. Продление кривой в сторону отрицательных полей осуществлялось, начиная с $E_{\text{мин}}$, с постепенным увеличением изменения поля до $-E_{\text{макс}}$. При этом перед каждым последующим измерением образцы некоторое время выдерживались при $+E_{\text{макс}}$. В отдельных случаях была таким же образом построена кривая $\Delta T(E)$ в об-

ратном направлении изменения E для проверки ее симметричности по отношению к кривой снятой в прямом (от $+E_{\text{макс}}$ до $-E_{\text{макс}}$) направлении.

Блоксхема измерительной установки представлена на рис.3.1. Источник высоковольтного электрического поля разработан в НИИ ФТТ ЛГУ и позволяет получить развертку напряжения от 1 до ± 1000 В/с, а также постоянное поле величиной до 3 кВ.

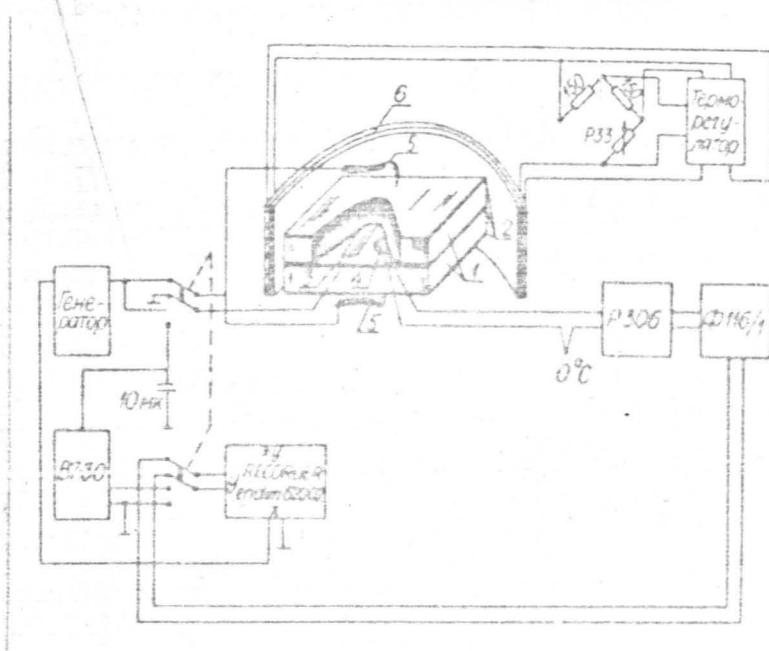


Рис. 3.1. Блоксхема установки для измерения электрокалорического эффекта.

1 - образцы (для наглядности в верхнем образце сделан разрез); 2 - серебряные электроды; 3 - общий электрический вывод; 4 - спай термопары; 5 - контакты для подачи электрического поля; 6 - терморегулирующие обмотки.

Измерение температуры образцов осуществлялось медь-константановой термопарой, подключенной к потенциометру Р-306. В качестве индикатора использовался микровольтмикроамперметр \emptyset ИИ6/1. К выходу \emptyset ИИ6/1 подключен двухкоординатный самописец "endim 620.02" для записи временной зависимости температуры образцов. Точность определения изменения температуры $0,001^\circ\text{C}$.

Анализ кривой $\Delta T(t)$ позволяет следить за выполнением условия адиабатичности, а также установить истинное значение ΔT , обусловленное ЭЖЭ, в случае значительного нарушения адиабатичности, что имело место при исследовании образцов малых размеров (например, монокристаллов $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$). Для этого близкий к экспоненциальному участок на кривой $\Delta T(t)$ выше максимума (рис. 3.2) экстраполируется к моменту скачкообразного изменения электрического поля.

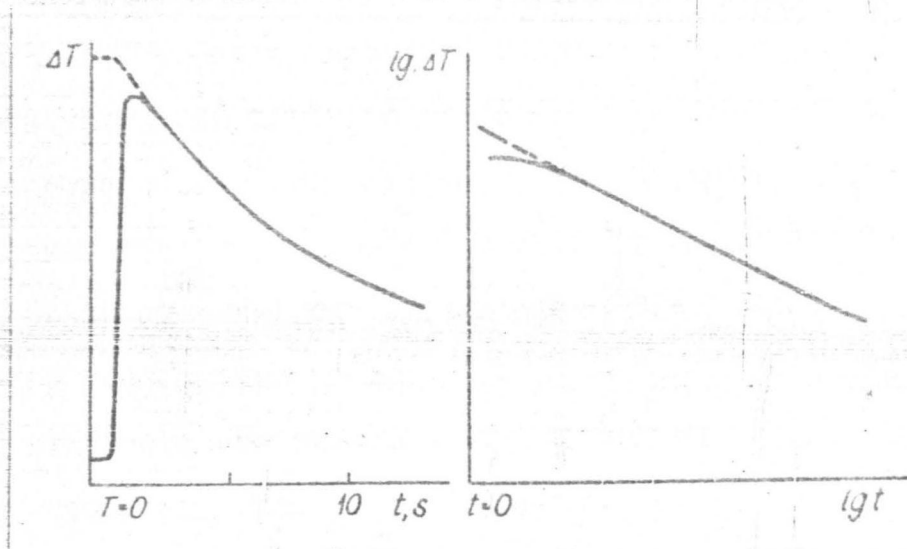


Рис.3.2. Временная зависимость ΔT в случае значительного нарушения условия адиабатичности и экстраполированная кривая (прерывистая линия), устанавливающая истинное значение ΔT .

Измерительная схема позволяет также согласно методике Сойэра-Тауэра снять петли диэлектрического гистерезиса. Для этого исследуемый образец включается последовательно с эталонным конденсатором C_0 ($C_0 \gg C_x$), а напряжение с обкладок эталонного конденсатора через электрометрический усилитель В7-30 поступает на двухкоординатный сомописец.

Кроме того предусмотрена возможность мостом Р5010 (на рисунке не показан) определить диэлектрическую проницаемость исследуемых сегнетоэлектрических образцов.

Методика измерений ЭКЭ в условиях высоких гидростатических давлений (ГД) описана в /78/. Особенности проведения таких измерений являются строгие требования к форме и размерам измерительной ячейки, обусловленные конструкцией установки высоких ГД, а также значительное нарушение условия адиабатичности.

Комплекс приборов для получения и измерения величины гидростатического давления (ГД) создан на базе установки высокого давления УВД-15000, обеспечивающей получение ГД до 1,5 ГПа. Рабочая жидкость установки высокого давления имеет относительно большую электропроводность (смесь глицерина и этиленгликоля), поэтому измерительная камера заполнялась кремнийорганической жидкостью ПЭС-Р2 или бензином, для которых не нарушается гидростатичность вплоть до 1,5 ГПа при комнатной температуре /79/. Для улучшения гидростатичности при низких температурах (до -50°C) мы пользовались методикой, предложенной в /80/.

Для измерения давления на установке расположен манганиновый манометр сопротивления, изготовленный и отградуированный в Всесоюзном научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ). Градуировка проведена при

комнатной температуре, класс точности манометра $\pm 0,6$. Манганиновой манометр расположен в отдельной термостатируемой камере высокого давления, что позволяет проводить измерения давления при комнатной температуре и тем самым воспользоваться градуировочной кривой. Для контроля температуры датчика давления в непосредственной близости от него расположена медь-константановая термопара.

Сопротивление манганинового манометра измерялось мостом постоянного тока МО-62. Нулевым индикатором для балансировки моста служит микровольтмикроамперметр Ф П6/1, связанный с самопишущим потенциометром ПСИ-13, контролирующим стабильность давления в процессе измерений. Точность измерения сопротивления $\pm 0,0001$ Ом.

Двухслойная рабочая камера высокого давления (внутренний диаметр 20 мм, длина рабочего объема 80 мм) и камера манганинового манометра изготовлены из стали 45 ХНМФА и закалены до твердости НРС 46+48. За основу конструкций камер взяты данные из работы /81/.

Расположение и способ фиксации образцов в измерительной ячейке не отличается от установки измерения ЭКЭ на воздухе. Измерение температуры проводилось медь-константановой термопарой. Поправку на изменение термо-ЭДС от величины ГД при измерении величины ΔT в пределах использованных ГД и температур можно считать несущественной /79/.

Измерения ЭКЭ в условиях высоких ГД проводились при давлениях до 1,0 ГПа в температурном интервале от -50 до $+100^\circ\text{C}$.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКЭ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

4.1. Закономерности проявления ЭКЭ в твердых растворах



Создание сегнетоэлектрических твердых растворов на основе таких сегнетоэлектрических веществ со структурой перовскита, как $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrTiO_3$ позволяет в широких пределах изменять температуру ФП из сегнетоэлектрической в параэлектрическую (ПЭ) фазу. Такая возможность имеет особое значение при исследовании ЭКЭ в этих веществах, поскольку изучение эффекта в $PbTiO_3$ и даже $BaTiO_3$ в районе ФП затруднено из-за увеличения проводимости. В то же время для твердых растворов $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ и $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ с температурой ФП не выше $50-100^\circ\text{C}$ удается исследовать ЭКЭ в температурной области, включающей ФП. Такие исследования впервые были проведены в /II/, где для ряда составов твердых растворов $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ установлены температурные зависимости ЭКЭ.

Физические свойства твердых растворов $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ исследованы в работах /21, 77, 82-84/. Согласно рентгеноструктурным исследованиям /83/ скачок параметра элементарной ячейки, характерный для ФП I рода уменьшается по мере увеличения концентрации $SrTiO_3$ в твердом растворе и при $X \geq 0,7$ становится меньше величины, соответствующей разрешающей способности дифрактометра УРС-50-ИМ. Уменьшение т.н. приведенного скачка спонтанной деформации (разность термического расширения полярной и неполярной фаз, экстраполированных на кривых температурной зависимости термического

расширения к точке ФП) установлено также на основе дилатометрических измерений /82/, а исследования температурной зависимости теплоемкости указывают на исчезновение ансмалий в районе ФП при $X \geq 0,8$ /77/. С другой стороны для зависимости температуры максимума диэлектрической проницаемости от величины, постоянного смещающего поля для $X \leq 0,7$ приблизительно выполняется соотношение /84/

$$T_{\text{макс}}^{\epsilon}(E) - T_{\text{макс}}^{\epsilon}(E=0) \sim E^{2/3}, \quad (4.1)$$

характерная для ФП II рода.

В качестве примера исследований ЭКЭ в твердых растворах $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ на рис. 4.1, 4.2 представлены данные температурной и полевой зависимости ЭКЭ для состава $(Pb_{0,2}Sr_{0,8})TiO_3$. Максимум температурной зависимости ЭКЭ $\Delta T_{\text{макс}}$ при увеличении E приблизительно линейно смещается в сторону больших температур ($dT_{\text{макс}}^{\Delta T} / dE = 1,4$ град.см/кВ). Однако при $E > 7$ кВ/см смещение $T_{\text{макс}}$ не имеет место, что, согласно /10/, характерно для ФП II рода. Поэтому можно предложить, что наблюдаемый при малых E ФП I рода в $(Pb_{0,2}Sr_{0,8})TiO_3$ вследствие близости ФП к критической точке на диаграмме (T, E) при больших E становится фазовым переходом II рода. Следует указать, что поведение полевой зависимости диэлектрической проницаемости, характерное для ФП II рода /84/, установлено при $E \geq 5$ кВ/см.

Далее проведем анализ полевых зависимостей ЭКЭ, построенных при разных температурах (рис.4.2). В параэлектрической фазе, по крайней мере при небольших E , величина ЭКЭ пропорциональна квадрату электрического поля. Это позволяет проверить применимость выражения (I.14), в котором температурная зависимость ЭКЭ опреде-

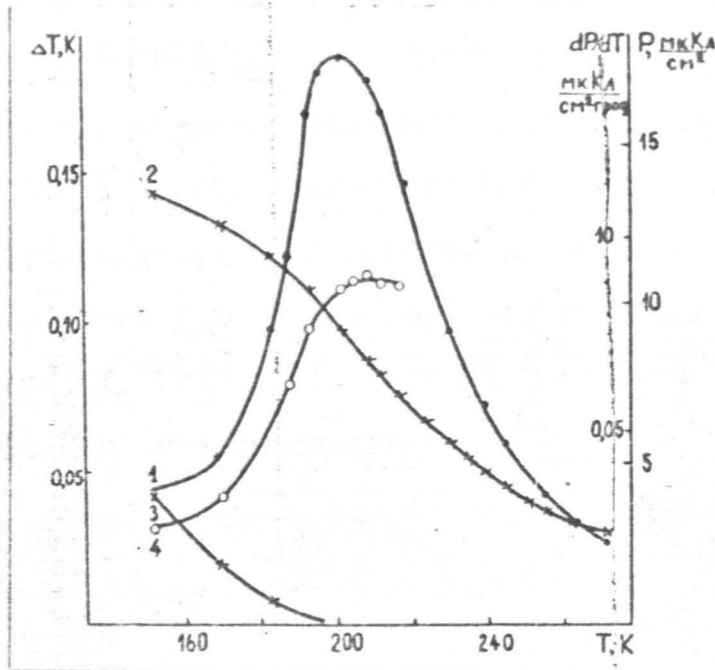


Рис. 4.1. Температурные зависимости ΔT при $E=21$ кВ/см (1), P_{\max} (2), $P_{\text{ост}}$ (3) и рассчитанная согласно (4.2) dP_c/dT (4) твердого раствора $(Pb_{0.2}Sr_{0.8})TiO_3$.

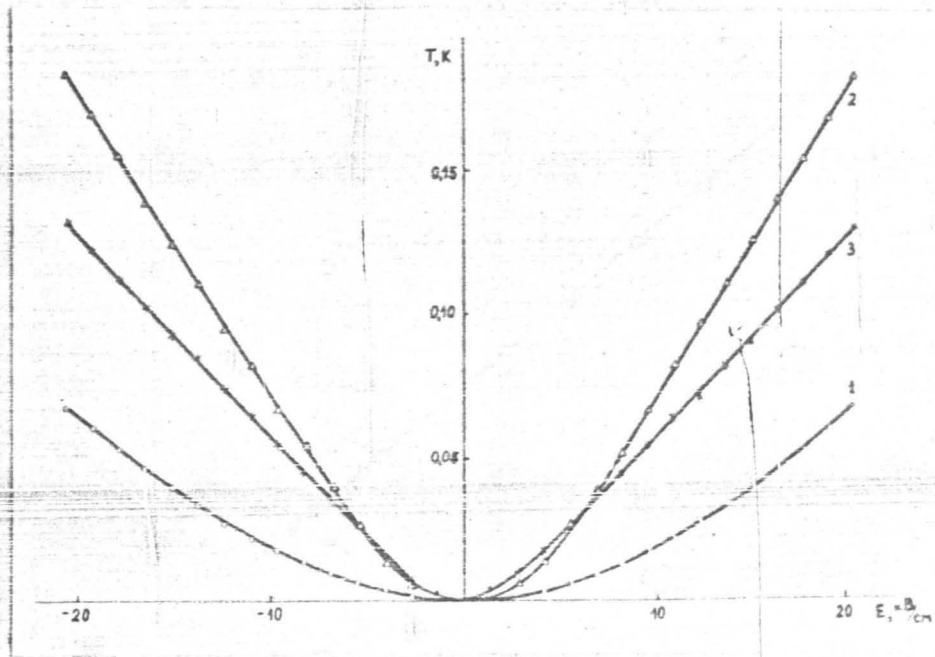


Рис. 4.2. Полевые зависимости ЭКЭ для твердого раствора $(Pb_{0.2}Sr_{0.8})TiO_3$, снятые при температурах: 1 - 244 К, 2 - 211 К, 3 - 187 К.

ляется законом Кюри-Вейсса для диэлектрической проницаемости. Согласно (I.14), обратная величина относительного изменения температуры $(\Delta T/T)^{-1}$, обусловленного ЭКЭ, с учетом температурной зависимости теплоемкости пропорциональна разности температур $T-T_0$. Действительно, при $T \gg T_0$ наблюдается линейная зависимость $(\Delta T/T)^{-1}$ от $T-T_0$ (рис.4.3), рассчитанные согласно (I.14) константы закона Кюри-Вейсса составляют $C = 1,3 \cdot 10^5$ град и $T_0 = 185$ К.

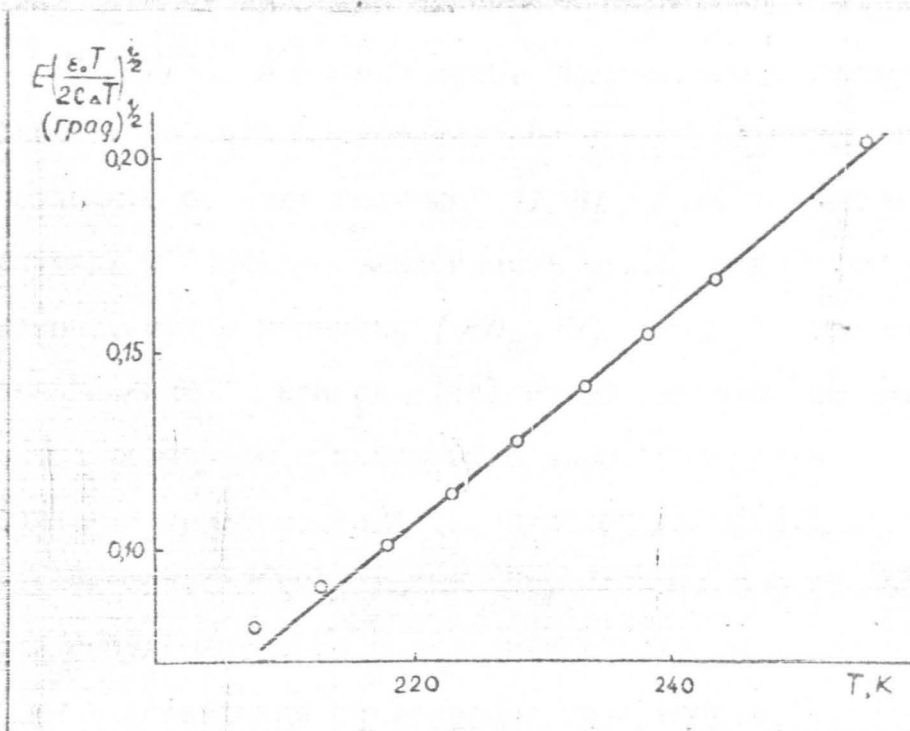


Рис. 4.3. К проверке выполнения зависимости (I.14) для параэлектрической фазы в твердом растворе $(Pb_{0,2} Sr_{0,8}) TiO_3$.

При $(T - T_c) < 10$ К увеличение $\Delta T(T)$ по мере понижения температуры происходит медленнее, чем предсказывает (1.14). Одновременно при больших E все отчетливее проявляется линеаризация зависимости $\Delta T(E)$, указывающая на индуцированное полем СЭ состояние.

Как уже отмечалось в разделе 1.3, применение теории Гинзбурга-Девоншира в сегнетоэлектрической фазе затруднено, поэтому анализ ЭКЭ в этом случае более целесообразно провести на основе общего выражения (1.7), учитывая, что $P = P_c + P_n$. Тогда

$$\Delta T = -\frac{T}{C_E} \frac{dP_c}{dT} \Delta E - \frac{T}{C_E} \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_E E dE, \quad (4.2)$$

где $E = E_2 - E_1$ - величина изменения поля. Таким образом полевая зависимость ЭКЭ состоит из суммы линейного слагаемого, пропорционального dP_c/dT и нелинейного, определяемого поведением $\varepsilon(T, E)$. Характерно, что первое слагаемое в (4.2) обуславливает не только отличную от нуля величину $d(\Delta T)/dE$ при $E \rightarrow 0$, но в многих случаях и линейную зависимость $\Delta T(E)$ при более высоких E .

Характерно, что в керамике $(Pb_{0.92}Sr_{0.08})TiO_3$ и при температурах значительно ниже T_c кривая $\Delta T(E)$ имеет минимум при $E=0$, несмотря на то, что появление спонтанной поляризации должна была привести к линеаризации зависимости $\Delta T(E)$ в районе $E=0$ (4.2). Это противоречие объясняется слабым закреплением доменов в поляризованном состоянии, в результате чего после снятия поля происходит сильная деполаризация и остаточная поляризация мала (рис. 4.1). Поскольку в полярной фазе знак ΔT зависит от взаимной ориентации спонтанной поляризации и электрического поля, то в деполаризованном или близком к нему состоянии, когда домены с равной вероятностью ориентированы в направлении электрического поля и против него, вклад

в ЭКЭ, определяемый спонтанной поляризацией, будет мал. В то же время характер $\Delta T(E)$ при малых E не может быть обусловлен температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, поскольку для последней при $T < T_c$ имеет место $d\epsilon/dT > 0$ и таким образом должно наблюдаться понижение температуры образца при увеличении поля, что экспериментально не наблюдается. Поэтому следует предположить, что рассматриваемое поведение $\Delta T(E)$ при малых E отражает процесс перестройки доменной структуры вещества, в результате которой при увеличении E увеличивается число доменов, ориентированных по направлению поля и, следовательно, увеличение вклада в ЭКЭ, пропорционального dP_c/dT . Этот процесс, исходя из выражения для однородно поляризованного состояния (4.2), (не учитывая слагаемое, обусловленное $\epsilon(T, E)$, можно записать в виде

$$\Delta T = -\frac{T}{\epsilon_E} \frac{dP_c}{dT} \int V_n(E) dE, \quad (4.3)$$

где $V_n(E)$ является разностью концентраций доменов, направленных по и против электрического поля.

Линейные участки кривых $\Delta T(E)$ при больших E позволяют согласно (4.2) рассчитать dP_c/dT и установить температурную зависимость dP_c/dT (рис.4.4). Следует указать, что при $T > T_c$ величина dP_c/dT относится к индуцированной электрическим полем сегнетоэлектрической фазе. Характерно, что при $T < T_c$ по мере повышения температуры dP_c/dT увеличивается, а в районе индуцированной электрическим полем сегнетоэлектрической фазы dP_c/dT достигает максимума (рис.4.1).

Физические свойства твердых растворов $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ приведены в работах [25, 77, 82, 85] и позволяют заключить, что кон-

центрационные зависимости основных физических характеристик ведут себя аналогично твердым растворам $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ с той лишь разницей, что величина x , при которой исчезают признаки ФП I рода, для ряда $(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$ значительно меньше. В частности, рентгеноструктурные исследования /85/ не обнаруживают скачка параметра элементарной ячейки при $x \geq 0.30$, а аномалии на температурной зависимости теплоемкости /77/ исчезают при $x \geq 0.6$. Зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости от величины постоянного электрического поля также имеет вид (4.1) при $x \leq 0.3$ /25/.

В качестве примера на рис. 4.4, 4.5, представлены температурные и полевые зависимости ЭКД для твердого раствора $(Ba_{0.75}Sr_{0.25})TiO_3$. Температура максимума ЭКД в пределах ошибки совпадает с температурой максимума диэлектрической проницаемости и составляет 320К (рис. 4.4). Смещение температуры максимума ЭКД от величины электрического поля не обнаружено, что согласуется с данными по исследованию ЭКД в керамике $BaTiO_3$, проведенными в /10/.

Поскольку при $T > T_c$ начинается необратимый нагрев образца, связанный с выделением джоулева тепла, количественный анализ полевых зависимостей ЭКД в параэлектрической фазе не проводился.

В широком интервале температур ниже T_c полевые зависимости ЭКД также как в случае $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ имеют минимум при $E=0$, обусловленный низкой величиной остаточной поляризации вследствие разупорядочения доменной структуры после снятия поля (рис. 4.5). Однако в узкой области температур ниже T_c в слабых полях проявляется своеобразное поведение ЭКД, связанное с уменьшением температуры деполяризованного образца при увеличении E . Этот эффект более подробно будет рассмотрен в разделе 4.2.

Линейная зависимость $\Delta T(E)$ при $T < T_c$ и больших E позволяет

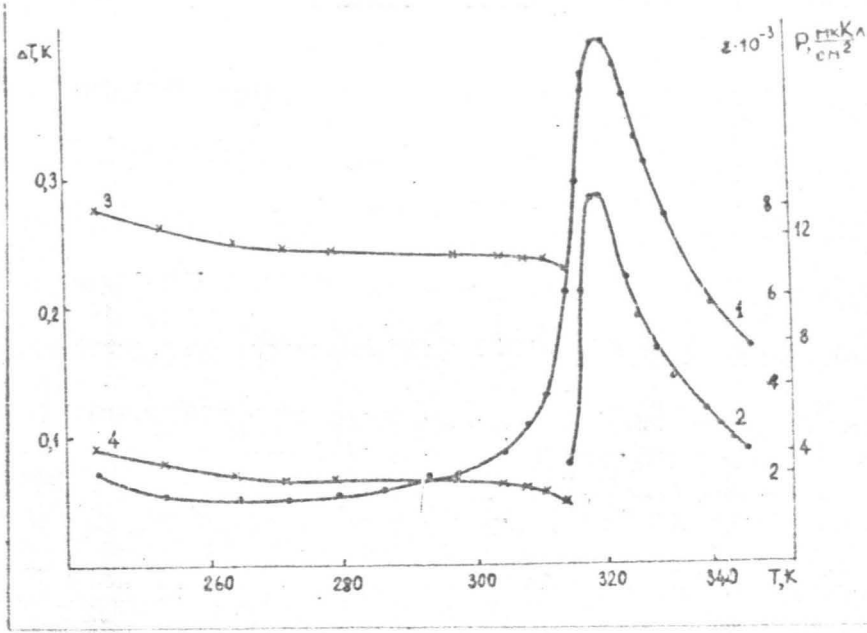


Рис.4.4. Температурные зависимости ΔT при $E=16$ кВ/см (1), ϵ (2), $P_{\text{макс}}$ (3) и $P_{\text{ост}}$ (4) для твердого раствора $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{TiO}_3$.

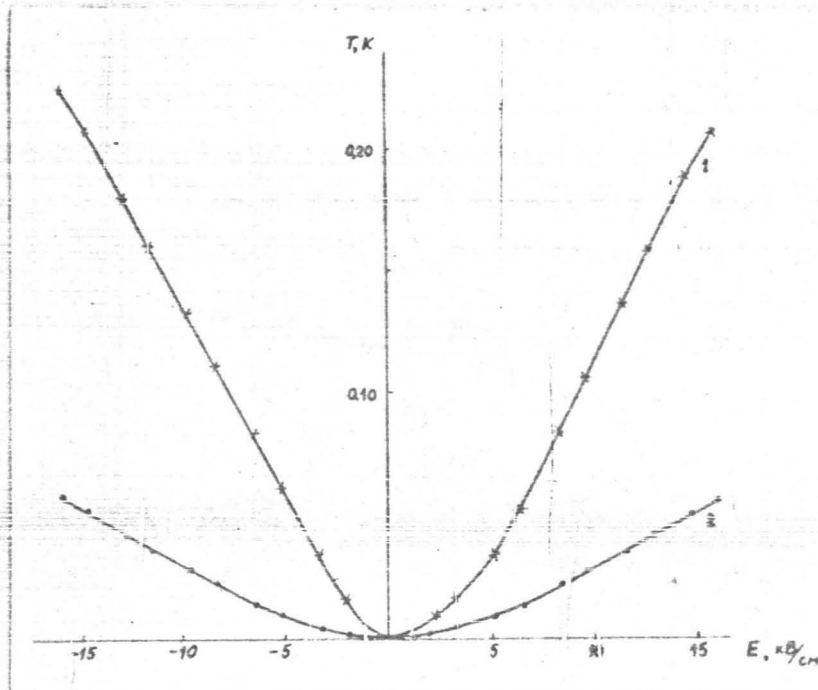


Рис.4.5. Полевые зависимости ЭКЭ твердого для раствора $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{TiO}_3$ при температурах: 1 - 314 К; 2 - 264 К.

рассчитать температурную производную от спонтанной поляризации dP_c/dT . Температурная зависимость dP_c/dT (рис.4.6) характеризуется резким увеличением dP_c/dT в районе T_c . Рассчитанная согласно кривой $dP_c/dT(T)$ кривая изменения спонтанной поляризации от температуры представлена на рис.4.6 и обнаруживает более сильную температурную зависимость по сравнению с остаточной поляризацией.

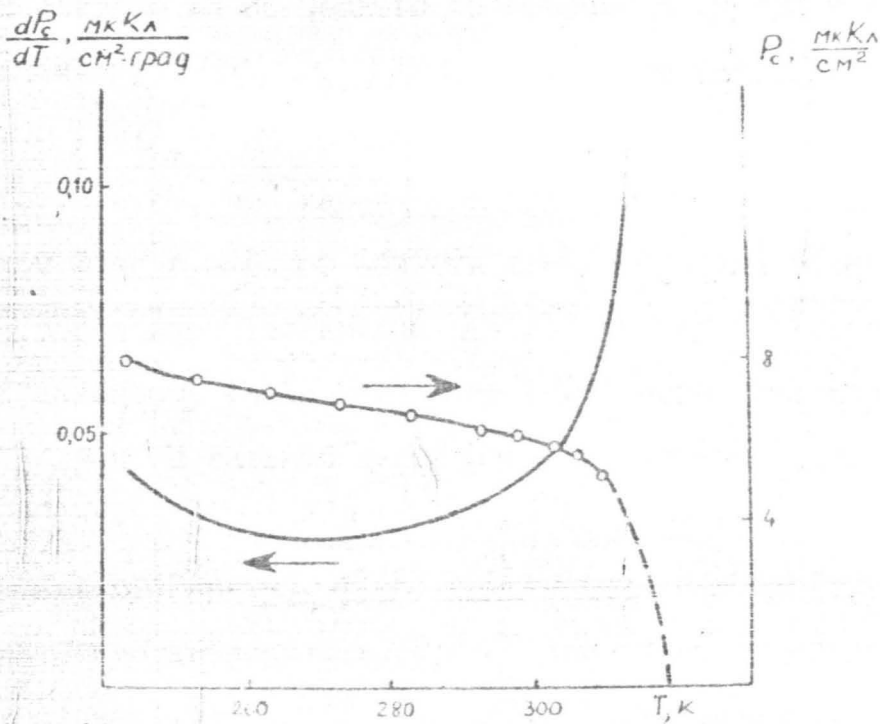


Рис.4.6. Полученные согласно (4.2) температурные зависимости dP_c/dT и P_c для твердого раствора $(Ba_{0.75}Sr_{0.25})TiO_3$.

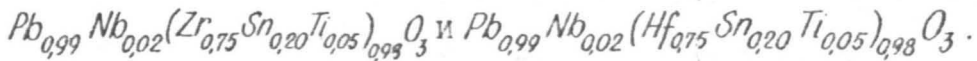
Следует заметить, что значение P_c при начальной температуре ($T = 240$ К) установлено при помощи экстраполяции части кривой петли гистерезиса, соответствующей насыщению, к $E = 0$, и из-за нелинейности поляризации является весьма неопределенной величиной.

Таким образом на примере твердого раствора $(Pb_{0.2} Sr_{0.8})TiO_3$ показано, что в параэлектрической фазе поведение электрокалорического эффекта удовлетворительно описывается термодинамической теорией. В районе ФП ЭКЭ становится меньше по сравнению с величиной, рассчитанной согласно (I.14), что, очевидно, обусловлено увеличением нелинейности при $T \rightarrow T_c$. Полевая зависимость температуры максимума ЭКЭ в $(Pb_{0.2} Sr_{0.8})TiO_3$ согласуется с представлением об изменении характера ФП от первого ко второму роду при увеличении E .

В отличие от $(Pb_{0.2} Sr_{0.8})TiO_3$ в твердом растворе $(Ba_{0.75} Sr_{0.25})TiO_3$ смещение температуры максимума ЭКЭ от величины E отсутствует, что характерно для ФП II рода. В сегнетоэлектрической фазе в широкой области температур для обоих систем твердых растворов характер кривой $\Delta T(E)$ при малых E не соответствует предсказанному (4.2) поведению ЭКЭ в сегнетоэлектрической фазе, что связано с сильной деполяризацией доменной структуры после снятия поля.

Линейная часть кривых $\Delta T(E)$ при больших E позволяет рассчитать температурную зависимость dP_c/dT . На основе рассчитанных данных установлено, что при $T < T_c$ dP_c/dT увеличивается по мере приближения к T_c для обоих составов. Характерно, что при $T > T_c$ величина dP_c/dT индуцированной полем сегнетоэлектрической фазы не зависит от температуры.

4.2. ЭКЭ и фазовые переходы в твердых растворах

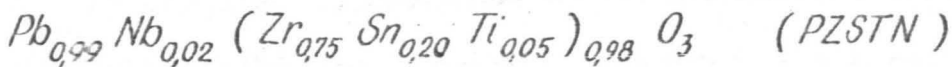


В настоящее время наибольшей известной величиной ЭКЭ обладают некоторые твердые растворы $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$, для уменьшения проводимости при повышенных температурах легированные Nb . В результате ряда работ по исследованию ЭКЭ в $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$, направленных на поиске сегнетоэлектрических веществ для термоэлектрических преобразователей, работающих на основе ЭКЭ /2/ был получен состав $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$, обладающий при $T=436$ К величиной ЭКЭ $\Delta T_{\text{макс}} = 2,6^\circ\text{K}$ ($E=30$ кВ/см). Очевидно, основой выбора такого перспективного направления исследований явилось то обстоятельство, что указанные твердые растворы характеризуются крайне близкими энергиями СЭ и АСЭ состояний /86/, при этом АСЭ состояние является предпочтительнее, что создает возможность в определенном интервале температур внешним полем осуществлять ФП I рода в полярное состояние. Уместно заметить, что ранее интенсивные исследования твердых растворов $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ были вызваны аналогичными рассуждениями, направленными на создание преобразователей механической энергии в электрическую /86/.

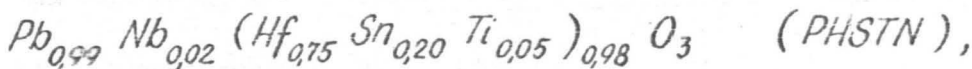
Несмотря на довольно обширный экспериментальный материал по исследованию ЭКЭ в твердых растворах $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ /7-9/, физическая интерпретация полученных данных не выходила за рамки общих соображений и эмпирических наблюдений. В частности, уже первые исследования выявили тесную связь большой величины ЭКЭ с характерными особенностями фазового перехода I рода. Об этом свидетельствуют как двойные петли гистерезиса, так и соответствующие критическим полям (E_K) скачки температуры на двойных петлях гистерези-

са /3/. Позднее было установлено /8/, что максимальная величина ЭКЭ растет при сокращении температурного интервала существования АСЭ-фазы. Однако эти соображения далее развиты не были.

В диссертационной работе ставилась цель получения керамик близких по свойствам составов



и



а также расширение представлений о связи характеристик фазовых переходов в этих веществах с электрокалорическим эффектом. Исследование ЭКЭ в *PHSTN* проведено впервые.

Отправной точкой технологии изготовления керамики служили данные, приведенные в /8/ для *PZSTN*. Точное воспроизведение указанных в /8/ технологических параметров получения керамики *PZSTN* в наших опытах не позволило получить состав с величиной $\Delta T > 1$ К. Чтобы оптимизировать керамические и электрофизические свойства твердого раствора *PZSTN*, нами была разработана модифицированная технология, основные этапы которой заключаются в следующем /87/.

Шихту для получения керамики *PZSTN* готовили из тонкоизмельченных оксидов соответствующих металлов (мокрый помол в среде этилового спирта в течении 12 часов) методом термохимической реакции в твердой фазе при температуре 1520°K в течение 2 часов. После предварительного обжига шихту снова измельчали и подвергали ультразвуковой обработке при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (частота 22 кГц, выходная мощность 400 Вт) в среде изопропилового спирта в течение 2 часов. Из полученной таким

способом шихты спрессовали заготовки ($P=500$ кг/см², диаметр 60 мм, толщина 25 мм), которые затем подвергали горячему прессованию на воздухе ($P=300$ кг/см², $T=1470$ К) в течение 2 часов. На заключительной стадии технологического цикла керамику отжигали при температуре 1650 К в течение 24 часов. Изготовленная таким способом керамика хорошо спекается, характеризуется высокой плотностью и однородностью; средний размер зерна 10–20 мкм (отдельные зерна достигают величину 40–50 мкм).

По аналогичной технологии были изготовлены образцы керамики *PHSTN*; за исключением этапа длительного отжига (24 часа) при $T=1650$ К. Несомненно, это следует учесть при количественном сравнении физических свойств керамики *PZSTN* и *PHSTN*.

Температурные зависимости ЭКЭ керамики *PZSTN* и *PHSTN* представлены на рис. 4.7 и 4.8. Они имеют схожий характер – основной максимум при температурах 436 и 440 К, соответственно; кроме того – дополнительный максимум, температура которого для $E=25$ кВ/см составляет 380 и 374 К, соответственно. В то же время величина ЭКЭ в *PHSTN* значительно ниже величины ЭКЭ в *PZSTN*. Отметим, что максимальная величина ЭКЭ полученная нами в *PZSTN* составляет 2,6 К ($T=436$ К при $E=25$ кВ/см), что практически совпадает с данными [8].

Далее проведем сравнительный анализ ЭКЭ и особенностей фазовых переходов в *PZSTN*. Представления о чередовании фаз в *PZSTN* заключаются в следующем. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ имеет максимум при $T_{C1}=436$ К, а остаточная поляризация $P_{ост}$ появляется при $T_{C2}=429$ К (см. рис. 4.7). Согласно общепринятой схеме идентификации фаз в керамике

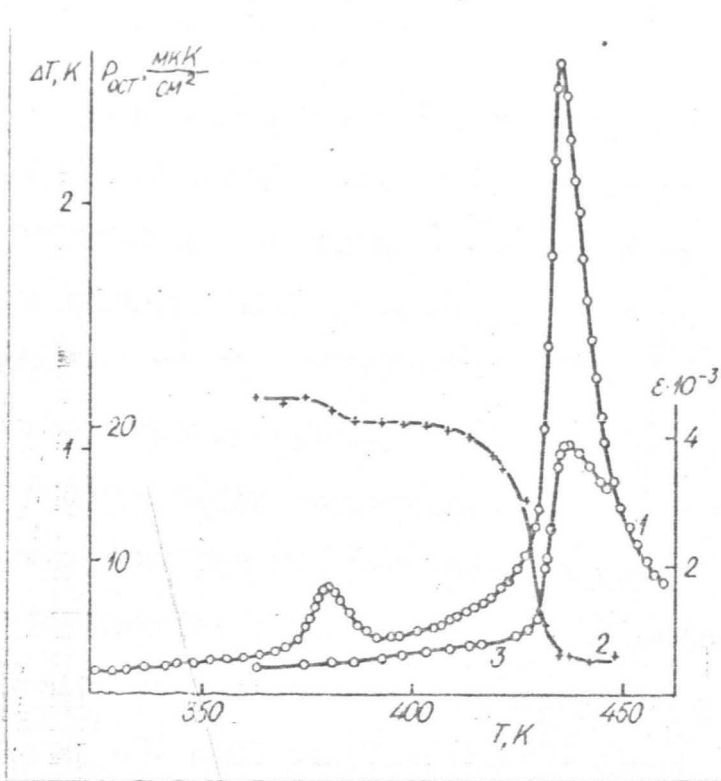


Рис. 4.7. Температурная зависимость ΔT при $E=25$ кВ/см (1), $P_{ост}$ (2), ϵ (3) для состава $PZSTN$.

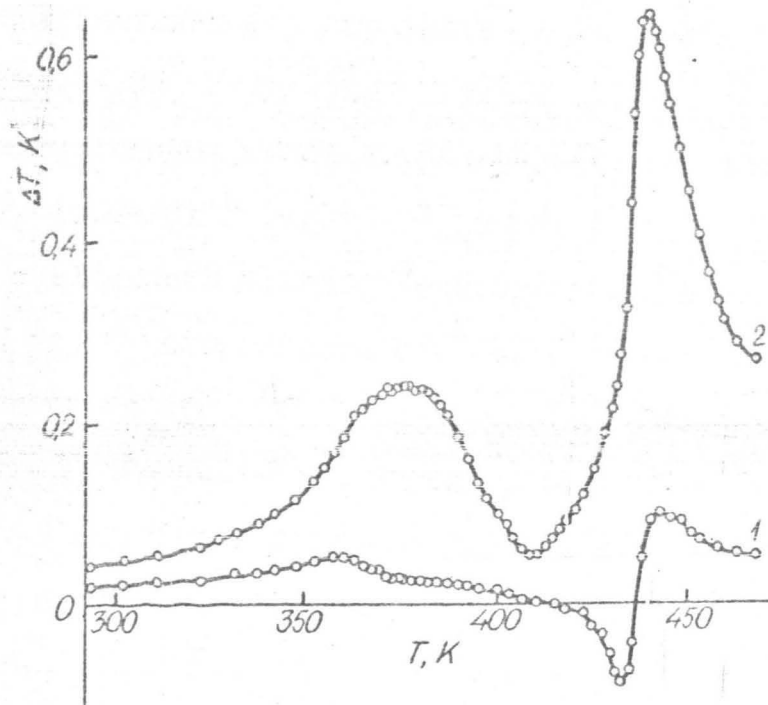


Рис. 4.8. Температурные зависимости ЭКЭ для состава $PNSTN$, построенные при разных E : 1 - 14 кВ/см, 2 - 32 кВ/см.

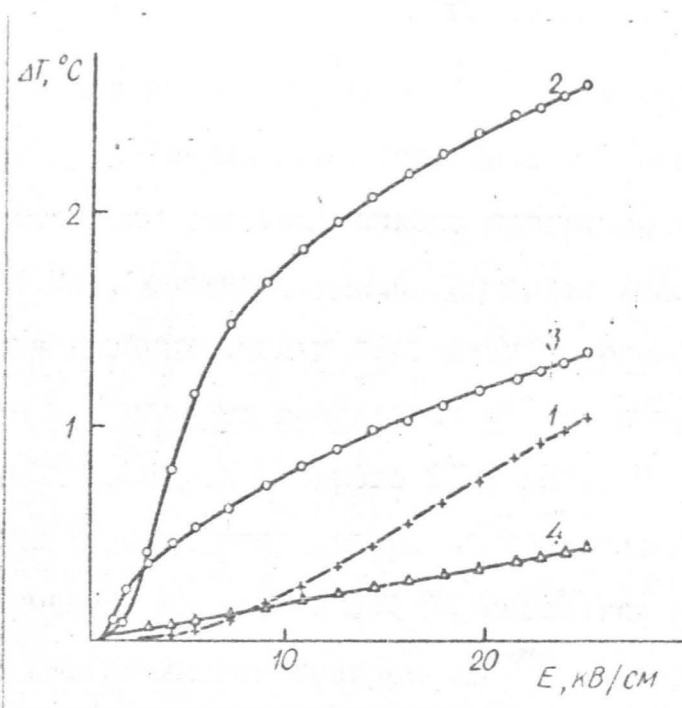
$Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$ /86/ можно утверждать, что при T_{c2} происходит переход из СЭ в АСЭ- фазу предварительно поляризованных образцов, а при T_{c1} происходит переход из АСЭ- в ПЭ-фазу. Следовательно, максимальная величина ЭКЭ наблюдается при переходе между ПЭ- и АСЭ- фазами. температура 1000 К в течение 24 ч

В температурном интервале от 423 по 438 К экспериментально обнаружены двойные петли гистерезиса. Учитывая вышерассмотренный порядок чередования фаз при $E=0$, можно заключить, что под воздействием электрического поля определенной величины в керамике *PZSTN* в указанном интервале температур происходит фазовый переход I рода из ПЭ- в СЭ-фазу, если $T > 436$ К, или из АСЭ- в СЭ-фазу, если $T < 436$ К.

Такая последовательность чередования сегнетоэлектрических и несегнетоэлектрических фаз отражается и на полевых зависимостях ЭКЭ. На рис. 4.9а представлены кривые $\Delta T(E)$, снятые при определенных фиксированных температурах изменяя поле от $+E_{\text{макс}}$ до 0. При $T > T_{c1}$ и малых E (кривая I на рис.4.9а) наблюдается квадратичная зависимость $\Delta T(E)$, характерная для неполярной фазы в приближении малой нелинейности (I.14). При увеличении E на кривой $\Delta T(E)$ появляется перегиб с переходом (при больших E) на линейный участок. Последний можно интерпретировать как результат фазового перехода I рода в сегнетоэлектрическую фазу, для которой характерна линейная зависимость $\Delta T(E)$, обусловленная первым слагаемым в (4.2).

В разделе I.5 показано, что при индуцированном электрическим полем ФП I рода в адиабатически изолированной системе происходит скачок температуры, связанный с энтропией переходы выражением

а)



б)

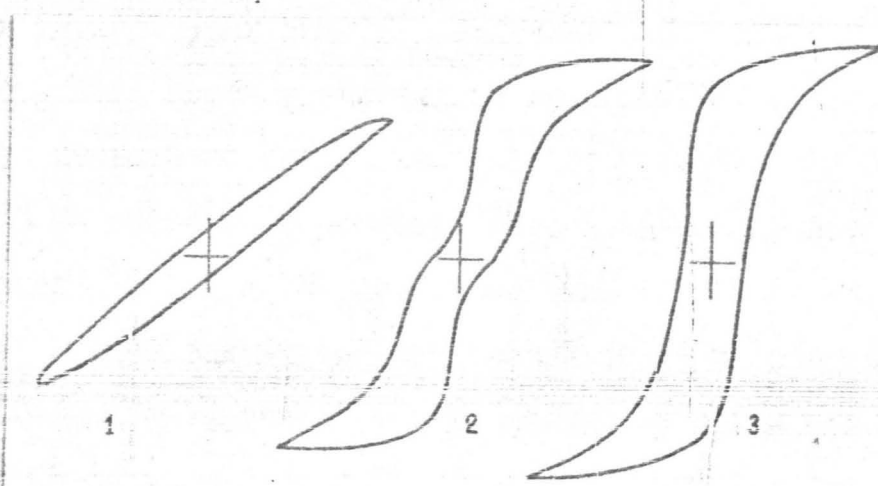


Рис.4.9. а - полевые зависимости ЭКЭ для состава $PZSTN$ при температурах: 1 - 446К; 2 - 436К; 3 - 433К; 4 - 421К.

б - петли гистерезиса при температурах:

1 - 446К; 2 - 432К; 3 - 386К.

$$\Delta T^{\text{ФП}} \gg \frac{T}{C_p} \Delta S^{\text{ФП}}, \quad (4.4)$$

где знаком неравенства учитывается возможность несоблюдения условия квазиравновесия процесса. Поэтому наблюдаемый на полевых зависимостях ЭКЭ участок резкого изменения температуры (кривая 2 на рис. 4.9а), соответствующий наиболее сильному изменению поляризации на двойных петлях гистерезиса (рис.4.9б), т.е., критическому полю E_k , следует рассматривать как проявление скачка температуры $\Delta T^{\text{ФП}}$, обусловленного ФП I рода. По мере приближения к T_{c1} со стороны высоких температур; область полей, соответствующая крутому участку на кривой $\Delta T(E)$, смещается в сторону низких E , а величина изменения температуры $\Delta T^{\text{ФП}}$, соответствующая этому участку, увеличивается. При T_{c1} скачок $\Delta T^{\text{ФП}}$ составляет 1,8 К, что соответствует энтропии перехода $\Delta S^{\text{ФП}} \approx 10^{-2}$ Дж/см³.град.

При температурах ниже T_{c1} величина изменения температуры, соответствующая крутому участку на кривой $\Delta T(E)$ становится существенно меньшей по сравнению с областью температур $T \geq T_{c1}$ (кривая 3 на рис.4.9а), несмотря на сохранение двойных петель гистерезиса. Учитывая установленное выше последовательность ФП в $PZSTN$, можно заключить, что скачок энтропии при переходе из АСЭ- в СЭ-фазу значительно меньше скачка энтропии при переходе из ПЭ- в СЭ-фазу.

Такой вывод подтверждается при рассмотрении температурной зависимости критического поля E_k . Согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса (1.28), величина $\Delta T^{\text{ФП}}$ пропорциональна скачку поляризации ΔP при ФП и производной по температуре от критического поля

dE_x/dT . Кривые $P(T)$, построенные при разных E , показывают, что ΔP монотонно уменьшается при повышении температуры ФП, что, по видимому, обусловлено приближением к критической точке по мере увеличения E . В то же время температурные зависимости критических полей (E_{K_1} при переходе из неполярной в полярную фазу и E_{K_2} при обратном переходе), установленные на основе анализа двойных петель гистерезиса (рис. 4.10), выявляют резкое уменьшение E_{K_1}, E_{K_2} при $T < 436\text{K}$ и, таким образом, отражая факт уменьшения $\Delta S_{\text{ФП}}$ из АСЭ- в СЭ-фазу по сравнению с переходом из ПЭ- в СЭ-фазу. Следует заметить, что рассчитанная согласно (2.28) величина $\Delta T^{\text{ФП}}$ при T_{C_1} ($dE_{K_1}/dT = dE_{K_2}/dT = 930 \text{ В/см}$, $\Delta P = 18 \frac{\text{мкКл}}{\text{см}^2}$, $C_p = 2,37 \text{ Дж/см}^3$. град) составляет 3,0 К, что значительно больше экспериментально установленной величиной ($\sim 1,8\text{K}$).

При $T < T_{C_2}$ наблюдается квазилинейная зависимость $\Delta T(E)$ во всем интервале изменения E (кривая 4 на рис. 4.9а), соответствующая линейной части выражения (4.2) и указывающая на стабильность поляризованного СЭ-состояния при $T < T_{C_2}$.

Линейный характер зависимости $\Delta T(E)$ поляризованных образцов при $T < T_{C_2}$ во всем интервале изменения E и при $T > T_{C_2}$ в области больших полей позволяет рассчитать величину dP_c/dT . На основе рассчитанных таким образом значений dP_c/dT была построена температурная зависимость dP_c/dT (рис. 4.11), на которой следует выделить слабо выраженный максимум в районе дополнительного пика температурной зависимости ЭКЭ ($T_{C_3} = 383 \text{ K}$) и существенное увеличение dP_c/dT в температурной области T_{C_2} . Характерно, что при $T \geq 440 \text{ K}$ dP_c/dT становится независимым от температуры.

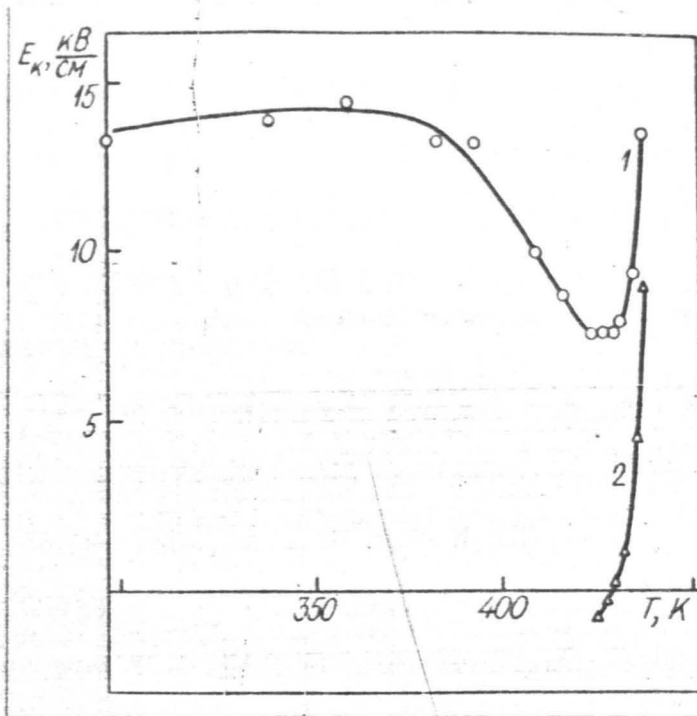


Рис.4.10. Температурные зависимости критических полей для состава $PZSTN$ при $\Phi\Pi$ в сегнетоэлектрическое состояние (1) и обратном переходе (2).

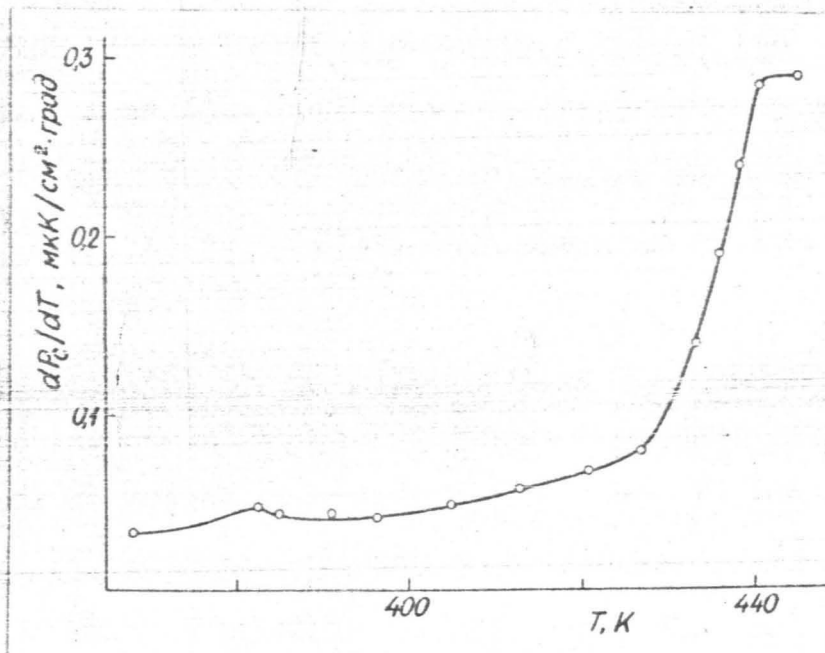


Рис.4.11. Температурная зависимость dP_c/dT для состава $PZSTN$, рассчитанная согласно (4.2).

Проинтегрированная по температуре кривая dP_c/dT представляет зависимость $\Delta P_c(T)$ в исследованном температурном интервале, которая хорошо согласуется с зависимостью $P_{\text{ост}}(T)$ при $T < T_{c2}$ (рис.4.7). Различное поведение $\Delta P_c(T)$ и $P_{\text{ост}}(T)$ при $T > T_{c2}$ обусловлено существованием СЭ состояния только в присутствии поля в этой области температур.

Существенное уменьшение наклона кривой E_{K1} при $T < 436$ К непосредственно указывает на стабилизацию АСЭ-фазы неполяризованных образцов (кривая I на рис.4.10). Это убедительно подтверждают исследования $\Delta T(E)$ термически деполяризованных образцов, проведенные при $T < 429$ К и обнаруживающие скачок температуры при определенной величине электрического поля $E=E_{K1}$ (вставка на рис.4.12). Кроме того, отсутствие ЭКЭ при $E < E_{K1}$ и линейная зависимость $\Delta T(E)$ при $E > E_{K1}$ (при последующем цикловании по E во всем интервале полей) указывает на то, что ФП в рассматриваемом интервале температур $T < 429$ К имеет необратимый характер и связан с переходом из АСЭ- в СЭ-фазу. Характерной особенностью необратимых фазовых переходов рассматриваемого вида, как установлено уже в /86/, является длительное время их развития (порядка нескольких секунд).

Соответствующие скачкам температуры значения E_{K1} , определенные на термически деполяризованных образцах, при разных температурах позволяют экстраполировать ниже 429К (рис.4.10) кривую $E_{K1}(T)$, построенную на основе анализа двойных петель гистерезиса. Наличие минимума на кривой при 423–429К указывает на увеличение стабильности АСЭ-фазы ниже этого интервала температур. Скачок температуры при первом наложении поля на термически деполяризованные образцы, в свою очередь, позволяет на основе

выражения (4.4) оценить скачок энтропии при необратимом переходе из АСЭ-фазы в СЭ-фазу ниже 423К. Полученная таким путем температурная зависимость $\Delta S^{\Phi\Pi}$ (рис.4.12) показывает, что при $T < 373$ К разность энтропии СЭ- и АСЭ-фаз имеет приблизительно постоянную положительную величину ($\Delta S^{\Phi\Pi} \approx 1,1 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³·град).

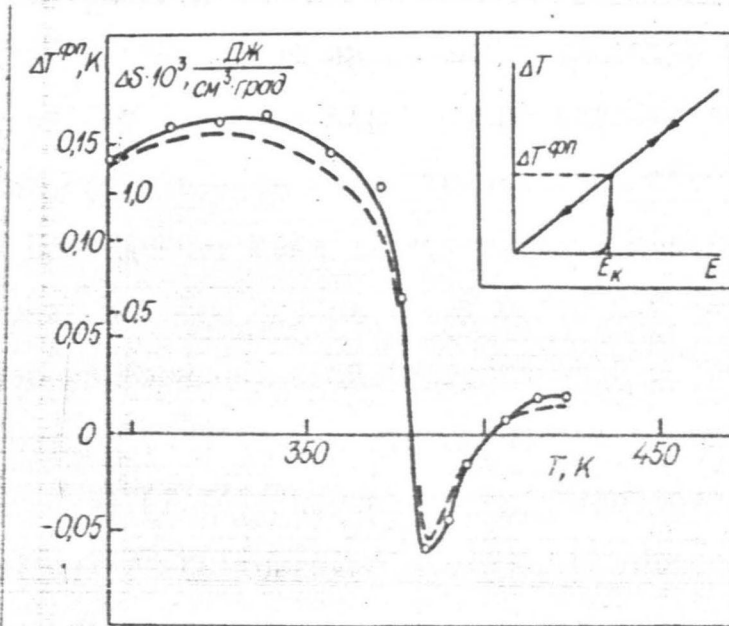


Рис. 4.12. Температурная зависимость $\Delta T^{\Phi\Pi}(T)$ и рассчитанная согласно (4.4) $\Delta S^{\Phi\Pi}(T)$ при индуцированном полем необратимом $\Phi\Pi$ из АСЭ в СЭ фазу для состава $PZSTN$. На вставке схематически показано поведение $\Delta T(E)$.

При температурах 373–383 К $\Delta S^{\Phi\Pi}$ резко уменьшается и становится отрицательным. В температурной области $T > 383$ К $\Delta S^{\Phi\Pi}$ монотонно увеличивается при повышении температуры. Резкое изменение величины $\Delta S^{\Phi\Pi}$ в интервале температур $373 \text{ К} < T < 383 \text{ К}$, а

также дополнительный максимум на температурной зависимости ЭКЭ, обусловленный максимумом dP_c/dT при этих же температурах, позволяет заключить, что в области температур $373 \text{ K} < T < 383 \text{ K}$ происходит переход между двумя СЭ-фазами: высокотемпературной (СЭ_I) и низкотемпературной (СЭ_{II}), при этом $\Delta\delta^{\text{фл}}$ в СЭ_I фазе существенно зависит от температуры.

Особенности фазовой диаграммы твердых растворов *PZSTN* и *PHSTN* позволяют в узком интервале температур ниже T_{c1} и малых E наблюдать явление, довольно редко встречающееся у сегнетоэлектрических веществ - снижение температуры образцов при увеличении поля. Проведенные нами исследования позволили установить, что такое явление в общем случае имеет место при $d\epsilon/dT \gg 0$ и при равной нулю макроскопической (усредненной по всем направлениям) поляризации (\bar{P}). В таком случае величина ЭКЭ определяется выражением (I.14), которое, как легко убедиться, при условии $d\epsilon/dT \gg 0, \bar{P} \approx 0$ приводит к снижению температуры образца в результате увеличения напряженности поля. Заметим, что такая ситуация имела место и в сегнетокерамике $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{O}_3$ в узком интервале температур ниже T_c , где условие $P \approx 0$ обеспечено за счет существенной деполяризации доменной структуры образца после снятия поля.

В исследованных составах *PZSTN* и *PHSTN* приведенные выше условия реализуются при $T_{c2} < T < T_{c1}$, $E < E_K$ поскольку в АСЭ-фазе $P_c = 0$, а $d\epsilon/dT$ в узком интервале температур имеет большие положительные значения. При этом эффект более выражен для *PHSTN* у которого АСЭ-фаза более устойчива к электрическому полю. На рис.4.8 представлены кривые $\Delta T(T)$ для

керамики *PHSTN*, снятые при наложении поля различной напряженности. Кривая $\Delta T(T)$ при $E=14$ кВ/см в интервале температур $313\text{K} < T < 337\text{K}$ имеет участок отрицательных значений, поскольку выполняются перечисленные выше условия: $d\varepsilon/dT \gg 0, P_c = 0$. Полевая зависимость ЭКЭ при указанных условиях схематически показана на рис.4.13 и состоит из суммы двух вкладов, обусловленных температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, а также спонтанной поляризацией небольшого объема вещества, уже переведенного в сегнетоэлектрическое состояние. Естественно, что при $E > E_{K1}$ определяющим становится вклад, обусловленный скачком энтропии при ФП.

Таким образом основные результаты исследования ЭКЭ в твердых растворах *PZSTN* и *PHSTN* в разработке технологии изготовления *PZSTN*, позволяющей получить составы с максимальной величиной ЭКЭ $\Delta T_{\text{макс}} = 2,6\text{K}$, а также установлении особенностей фазовых переходов в этом веществе. В частности, переход из АСЭ в СЭ состояние происходит только в присутствии электрического поля $E > E_{K1}$ при $T \leq T_{C2}$. При $T_{C3} = 383\text{K}$ в поляризованных образцах *PZSTN* происходит ФП между двумя СЭ фазами. Максимальная величина ЭКЭ наблюдается при температуре $T_{C1} = 436\text{K}$ соответствующей ФП из ПЭ в АСЭ состояние при $E = 0$, и в основном содержит вклад, обусловленный скачком энтропии при индуцированном полем ФП из ПЭ в СЭ состояние.

На примере керамики *PHSTN* проведен анализ своеобразного поведения ЭКЭ, заключающегося в уменьшении температуры образца при увеличении электрического поля. Условиями реализации такого поведения ЭКЭ являются $\bar{P} \approx 0$ и $d\varepsilon/dT \gg 0$.

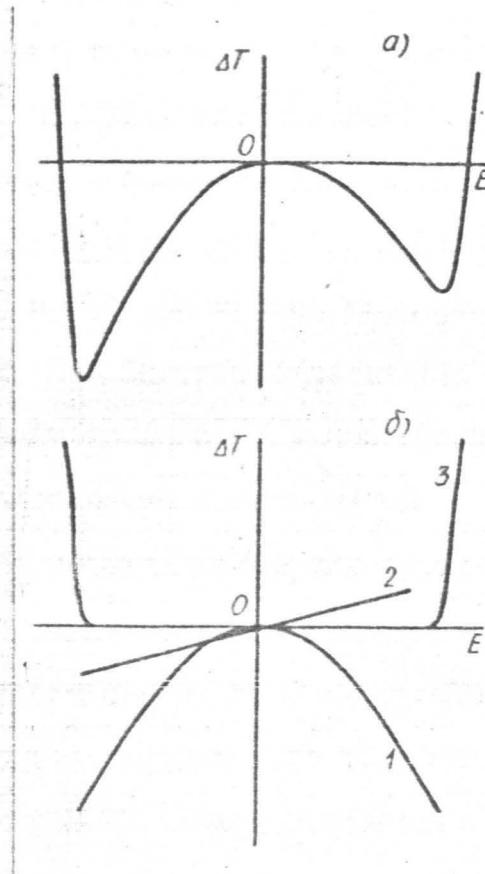


Рис. 4.13. Кривая $\Delta T(E)$, иллюстрирующая случай снижения температуры в результате наложения электрического поля (а). Вклады в величину ЭКЭ в таком случае обусловлены (б) температурной зависимостью ε (кривая 1), температурной зависимостью P_c (кривая 2), скачком энтропии при переходе из АСЭ- в СЭ-фазу (кривая 3).

4.3. ЭКЭ в керамике $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$, $Pb(Sc_{0,5}Ta_{0,5})O_3$
и твердом растворе $(Pb_{0,96}Ba_{0,04})(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$.

Скандониобат свинца (СНС) и скандотанталат свинца (СТС) являются сегнетоэлектриками со структурой перовскита ABO_3 , испытывающие ФП упорядочения при температуре T_n (для СНС $T_n = 1480$ К, для СТС $T_n = 1720-1770$ К), ниже которой появляется дальний порядок в распределении трех- и пентавалентных ионов в подрешетке В /88/. Поэтому в результате медленного охлаждения от начальной температуры $T > T_n$ СНС и СТС при низких температурах имеет упорядоченную подрешетку В. При быстром охлаждении (закалка) ФП упорядочение не успевает произойти, и при низких температурах СНС и СТС имеют неупорядоченную подрешетку В.

Получение сегнетоэлектрических веществ одного состава с разной степенью упорядочения представляет особый интерес в связи с возможностью исследования влияния упорядочения в подрешетке В на характер сегнетоэлектрического ФП, и в частности, на изменение степени размытия ФП. Такая постановка задачи впервые была реализована в /28/, где для составов СНС и СТС с разной степенью упорядочения были проведены исследования диэлектрических, поляризационных и теплофизических характеристик в районе сегнетоэлектрического ФП. Оказалось, что главным результатом уменьшения упорядочения трех- и пентавалентных ионов в подрешетке В СНС и СТС является значительное смещение температуры ФП, при этом для СНС T_c повышалась (от 351 до 376 К), а для СТС уменьшалась (от 308 до 268 К), одновременно наблюдалось увеличение размытия на температурных зависимостях поляризации и диэлектрической проницаемости, существенное уменьшение теплоты ФП. Характер темпера-

турных зависимостей параметра решетки /89,90,91/, поляризации /88/ и двупреломления /92/ указывает на то, что по крайней мере в упорядоченных СНС и СТС ФП между СЭ и ПЭ фазами является ФП I рода. Интересно отметить, что полная теплота ФП в упорядоченных составах СНС и СТС ($\Delta Q \approx 400$ Дж/мол) /88/ соответствует адиабатическому изменению температуры порядка 4 К.

В настоящей работе впервые были проведены исследования ЭКЭ в СНС и СТС, а также твердого раствора $(Pb_{0,96}Ba_{0,04})(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ (СНСБ), изготовленных по технологии /89/. Дополнительная термическая обработка образцов для изменения степени упорядочения не проводилась.

Ряд физических характеристик изготовленных по упомянутой выше технологии образцов СНС представлен в /89,93/. Температура ФП, определенная по максимуму температурной зависимости диэлектрической проницаемости, равна $T_c \approx 365$ К. Характерно, что в широкой области температур выше T_c $\epsilon(T)$ не подчиняется закону Кюри-Вейсса, что согласуется с данными /88/. Рентгеноструктурные исследования позволили выявить скачкообразное уменьшение параметра элементарной ячейки при охлаждении керамики СНС через T_c /89/, что в веществах со структурой перовскита обычно имеет место при ФП в антисегнетоэлектрическом состоянии. Такое поведение параметра элементарной ячейки обнаружено также на монокристалле СНС /90/. В результате исследования тепловых эффектов в СНС методом ДТА /93/ обнаружены две температуры аномалий сигнала ДТА, при этом величина сигнала более низкотемпературной аномалий увеличивается в результате поляризации СНС, что указывает на неполное появление СЭ упорядочения при $T < T_c$ в отсутствие воздействия поля.

Исследования ЭКЭ в керамике СНС проводились в интервале температур от 345 до 390 К в полях до 20 кВ/см. Температурные зависимости ЭКЭ (при $E = 20$ кВ/см), диэлектрической проницаемости, максимальной и остаточной поляризации представлены на рис.4.14. Обращает на себя внимание большая величина $\Delta T_{\text{макс}} = 0,92$ К. Температуры максимумов кривых $\Delta T(T)$ и $\epsilon(T)$ совпадают и равны $T_c \approx 369$ К. В этом же районе наблюдается появление и рост в сторону низких температур остаточной поляризации (рис.4.14).

Кривые $T(E)$ для характерных температурных интервалов представлены на рис.4.15. В температурной области выше 380 К (кривая 1 на рис.4.15) квадратичная по полю зависимость $\Delta T(E)$ без перегибов переходит в линейную. При более низких температурах (369 К $< T < 380$ К) на кривой $\Delta T(E)$ появляется перегиб, при этом линейный участок исчезает (кривая 2 на рис.4.15). Ниже T_c форма кривой

$\Delta T(E)$ в интервале полей от +20 кВ/см до 0 приближается к линейной, а при $E < 0$ появляется участок отрицательного изменения ΔT , обусловленный спонтанной поляризацией. Однако характерное для сегнетоэлектрической фазы выделение тепла переполаризации проявляется слабо (кривая 3 на рис.4.15). Линеаризация кривых $\Delta T(E)$ при больших E и $T > T_c$ согласно линейной части (4.2) позволяет установить величину dP_c/dT . Характерно, что при $T > 380$ К dP_c/dT имеет постоянную не зависящую от температуры величину $dP_c/dT = 0,27 \cdot 10^{-4}$ Кл/м².град), наблюдаемую при аналогичных условиях в керамиках $(Pb_{0,92} Sr_{0,08}) TiO_3$ и $Pb_{0,99} Nb_{0,02} (Zr_{0,75} Sn_{0,20} Ti_{0,05})_{0,98} O_3$.

Для выявления причин, обуславливающих большую величину ЭКЭ и характер поляризации при $T > T_c$ целесообразно сопоставить ЭКЭ

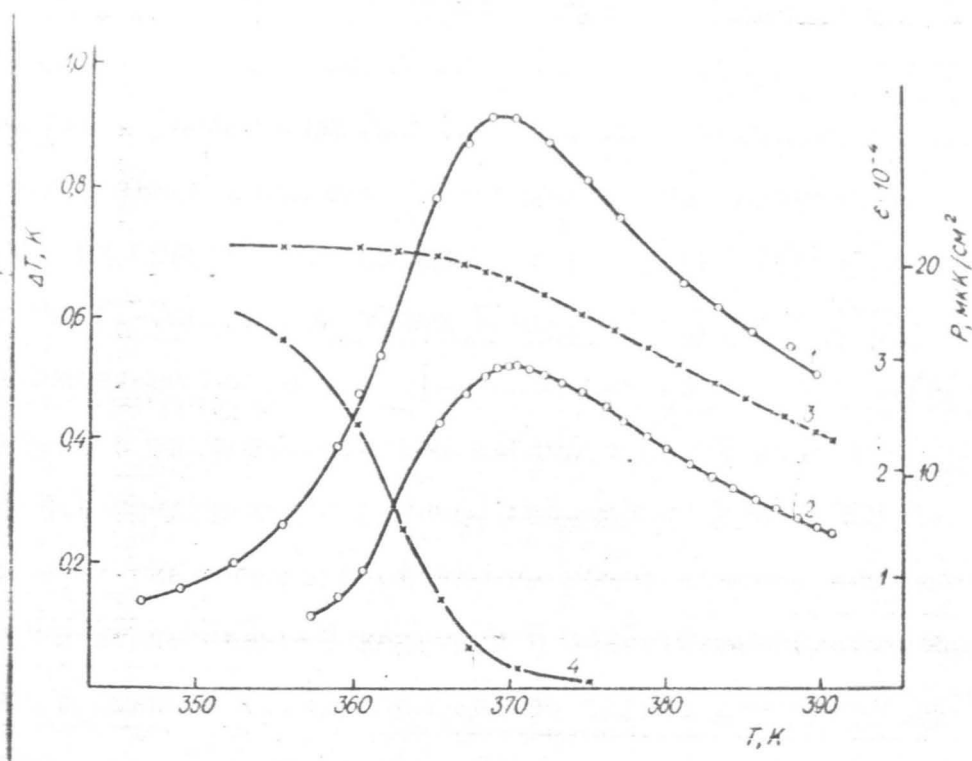


Рис. 4.14. Температурные зависимости ΔT при $E=20$ кВ/см (1), ϵ (2), $P_{\text{макс}}$ (3) и $P_{\text{ост}}$ (4) для керамики SiC.

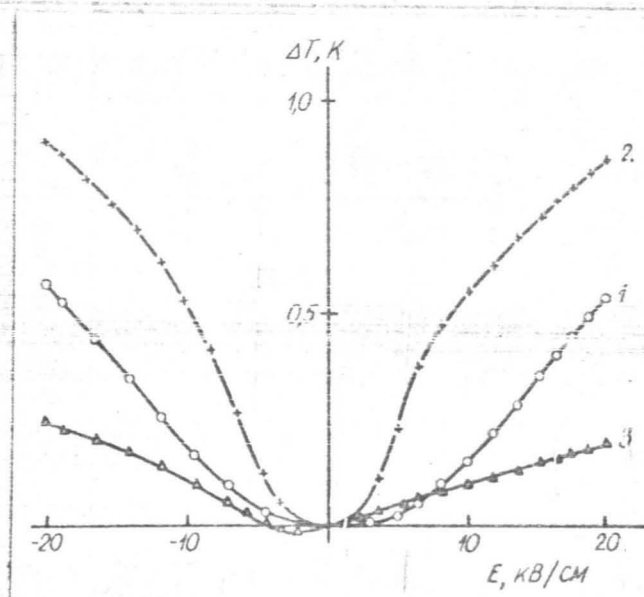


Рис. 4.15. Полевые зависимости ЭЗД для керамики SiC при температурах: 1 - 398K; 2 - 365K; 3 - 332K.

и поляризационные характеристики в этой области температур пользуясь основным уравнением ЭКЭ (1.7). Такое сравнение показывает удовлетворительное согласие экспериментально полученного и рассчитанного на основе поляризационных измерений величины $d(\Delta T)/dE$ при больших E . Однако при малых E расчет согласно (1.7) приводит к значительно более высокому значению производной $d(\Delta T)/dE$ по сравнению с экспериментально наблюдаемым. В качестве примера в таблице 4.1 представлены данные, полученные при $T=398$ К.

Причиной указанного расхождения может служить неоднородность поляризации исследованной керамики в области температур выше T_c , поскольку выражение (1.7) справедливо только для однородного состояния вещества. Для проведения количественной оценки предположим, что рассматриваемая система состоит из двух слабо взаимодействующих фаз, полярной (П) и неполярной (Н), занимающих объемы V_n и $V_\Sigma - V_n$ и обладающих энтропиями S_n и S_H , соответственно (вклад в энтропию системы от фазовых границ не учитывается). В таком случае полную энтропию (S_Σ) и ее производную по E можно записать в виде

$$S_\Sigma = \frac{V_n}{V_\Sigma} S_n + \frac{V_\Sigma - V_n}{V_\Sigma} S_H \quad (4.5)$$

$$\frac{dS_\Sigma}{dE} = \frac{V_n}{V_\Sigma} \frac{dS_n}{dE} + \frac{V_\Sigma - V_n}{V_\Sigma} \frac{dS_H}{dE} + \frac{dV_n}{dE} (S_n - S_H) \quad (4.6)$$

Так как $dS/dE = dP/dT$, а $S_n - S_H$ представляет собой скачок энтропии при ФП I рода, для ЭКЭ получаем выражение

$$\Delta T = -\frac{T}{c_p} \int \frac{V_n}{V_\Sigma} \left(\frac{\partial P_n}{\partial T} \right)_E dE - \frac{T}{c_p} \int \frac{V_\Sigma - V_n}{V_\Sigma} \left(\frac{\partial P_H}{\partial T} \right)_E dE - \frac{T}{c_p} \int \frac{dV_n}{dE} \Delta S^{\text{ФП}}(E) dE \quad (4.7)$$

Таблица 4.1

Сравнение экспериментально полученных и рассчитанных согласно (1.7) значений $d(\Delta T)/dE$ в керамике СНС при температуре 398К

$E \cdot 10^{-5}, \text{ В/м}$	$d(\Delta T)/dE \cdot 10^6, \text{ м. град/В}$	
	эксп.	расчет
0	0	0
4	0,25	0,17
8	0,30	0,29
12	0,37	0,35
16	0,44	0,40
20	0,45	0,40

В дальнейшем ограничимся анализом (4.7) для малых E с учетом того, что полевые зависимости ЭКЭ и поляризации в этом случае имеют вид $\Delta T \sim E^2$, $P \sim E$. Третий слагаемый в (4.7) описывает вклад в ΔT скачка энтропии при ФП I рода и не может одновременно удовлетворить приведенные выше условия. Поэтому вклад в ΔT , обусловленный ФП I рода, не является определяющим при малых E и можно положить, что $dV_n/dE \approx 0$, т.е., концентрация полярной фазы не зависит от поля.

Первое слагаемое в (4.7) содержит вклад в величину ЭКЭ, обусловленный полярной фазой со спонтанной поляризацией P_0 . Можно ожидать, что для этой фазы определяющим в величину ЭКЭ будет вклад, обусловленный температурой производной спонтанной поляризации ориентированных электрическим полем областей полярной фазы. Полагая, что при $E=0$ усредненная по направлениям P_0 всех микро-

областей полярной фазы равна нулю, а при увеличении E объем полярной фазы с поляризацией, параллельной электрическому полю, возрастает за счет переориентации как

$$V_{пЕ} = AE, \text{ где } A - \text{ константа,}$$

для вклада полярной фазы в величину ЭКЭ получаем

$$\Delta T_p = -\frac{T}{c_p} \int \frac{AE}{V_\Sigma} \frac{dP_c}{dT} dE = -\frac{T}{2c_p} \frac{A}{V_\Sigma} \frac{dP_c}{dT} E^2. \quad (4.8)$$

Второе слагаемое в (4.7) обусловлено вкладом в ЭКЭ неполярной фазы, поэтому при малых E , когда можно пренебречь нелинейно-

стью P_H

$$\Delta T_H = -\frac{T}{c_p} \int \frac{V_\Sigma - V_H}{V_\Sigma} \frac{dP_H}{dT} dE = -\frac{T}{2c_p} \frac{V_\Sigma - V_H}{V_\Sigma} \frac{d\varepsilon_H}{dT} E^2, \quad (4.9)$$

где ε_H - диэлектрическая проницаемость неполярной фазы.

Таким образом квадратичную полевую зависимость ЭКЭ при малых E может обеспечить как неполярная, так и полярная фаза. Для сравнительной оценки обоих вкладов заметим, что при $V_H=0$ (4.9) представляет собой выражение для ЭКЭ однородной параэлектрической фазы при условии малой нелинейности индуцированной поляризации

$$\Delta T = -\frac{T}{2c_p} \frac{d\varepsilon}{dT} E^2, \quad (4.10)$$

которая в случае соблюдения закона Кюри-Вейсса для $\varepsilon(T)$ преобразуется в (1.14). Рассчитанная на основе диэлектрических измерений согласно (4.10) величина $\Delta T/E^2$ значительно больше экспериментально полученной (рис. 4.16), что по существу эквивалентно результату, полученному в табл. 4.1 при малых E . Поэтому допустим, что квадратичная зависимость $\Delta T(E)$ при высоких температурах пол-

ностью определяется процессом переориентации в пределах полярной фазы. Заметим, что аналогичное предположение об ориентации электрическим полем полярных микрообластей при $T > T_c$ для объяснения температурной и полевой зависимости пироотклика в неупорядоченной керамике $Pb(SC_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ содержится в /94/. Необходимые для расчета численные значения dP_c/dT определяются из линейного участка кривой $\Delta T(E)$, а A/V_Σ приближенным равенством $V_{II}/V_\Sigma \approx P(E)/P_{\text{макс}}$. Рассчитанные при нескольких температурах значения $\Delta T/E^2$ приведены на рис. 4.16, вместе с экспериментальной кривой.

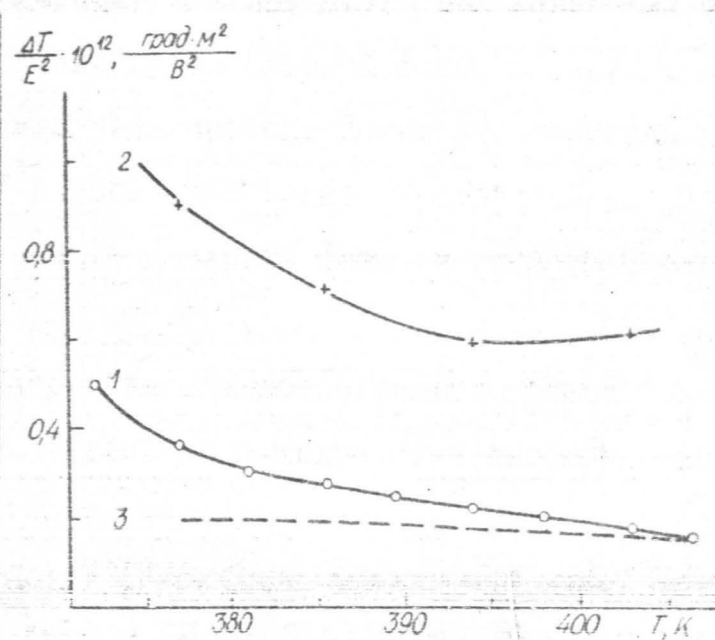


Рис. 4.16. Температурные зависимости $\Delta T/E^2$ для керамики СНС: 1 - экспериментально установленная, 2 - рассчитанная согласно (4.10); 3 - рассчитанные согласно (4.8).

Как следует из полученных данных, при высоких температурах ($T \sim 400$ К) величина ЭКЭ действительно полностью определяется процессом переориентации полярной фазы. При этом концентрация самой фазы не увеличивается, так как в противном случае выделение скрытой теплоты должно привести к появлению перегиба на кривой $\Delta T(E)$. Это, в свою очередь, указывает на относительную независимость объема полярной фазы от температуры. Можно предложить, что распределение полярной и неполярной фаз соответствует с разной степенью упорядочения, термически стабильными в исследованном интервале температур.

Увеличение разницы рассчитанной на основе (4.8) и экспериментально определенной величины $\Delta T/E^2$ при понижении температуры следует отнести к вкладу неполярной фазы, так как с приближением к ФП $d\varepsilon_H/dT$ должна увеличиться. Появление перегиба на кривой $\Delta T(E)$ при $T < 380$ К в такой трактовке обусловлено увеличением нелинейности поляризации неполярной фазы, и возможно, скрытой теплотой ФП.

Образцы керамики скандотанаталата свинца были изготовлены по технологии, аналогичной технологии изготовления СНС. Согласно рентгеноструктурным исследованиям, степень упорядочения ионов Sr^{3+} и Ta^{5+} в подсетке В полученных таким образом составов составляет $\Omega = 0,8-0,85$ (получено из экспериментального определения отношения I_{111} / I_{200} , где I_{111} - интенсивность сверхструктурной рентгеновской дифракционной линии).

Исследования ЭКЭ (в полях до 20 кВ/см) и поляризационных характеристик были проведены в температурном интервале от 260 К до 360 К. Температурные зависимости ЭКЭ (при 20 кВ/см), диэлектрической проницаемости, максимальной и остаточной поляризации

представлены на рис. 4.17. Максимальная величина ЭКЭ наблюдается при $T=298$ К и составляет 1,0 К, что несколько больше максимальной величины ЭКЭ в СНС.

Температура максимума ЭКЭ на 2 К выше температуры максимума диэлектрической проницаемости ($T_{\text{макс}}^{\epsilon} = 296$ К). При этих же температурах наблюдается появление и рост в сторону низких температур остаточной поляризации. Характерно, что в области температур от 280 до 300 К наблюдались признаки двойных петель гистерезиса. Существенная нелинейность поляризации сегнетоэлектрических веществ в районе ФП, приводящее к сглаживанию температурной зависимости поляризации при больших $E/20$, в многих случаях обуславливает малую величину ЭКЭ, получаемую на сегнетоэлектрических веществах. Напротив, в СНС и СТС характерной чертой является сохранение значительной крутизны $P(T)$ в районе ФП даже в пределе больших E (рис. 4.14, 4.17), что отражается на большую величину ЭКЭ в этих веществах.

Отличительной чертой скандотанталата свинца по сравнению с СНС является относительно резкое уменьшение величины ЭКЭ при $T > T_c$. Это отражается и на полевых зависимостях ЭКЭ - при $T > 320$ К квадратичный или близкий к нему характер зависимости $\Delta T(E)$ наблюдается во всем интервале изменения поля (рис. 4.18а). Рассчитанная согласно (4.10) величина ЭКЭ при $T > 330$ К удовлетворительно согласуется с экспериментально установленной величиной (табл. 4.2), что указывает на относительно однородное параэлектрическое состояние в СТС выше 330 К. Можно предположить, что существенное различие фазовых состояний при $T > T_c$ в СНС и СТС является следствием различной степени упорядочения подрешетки В в этих веществах.

Появление перегиба на кривых $\Delta T(E)$ наблюдается лишь при

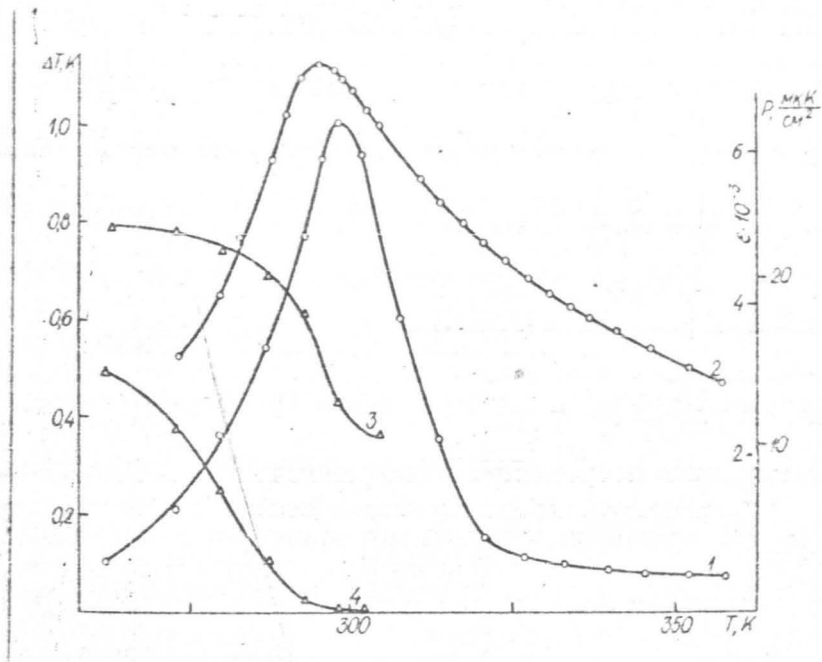


Рис. 4.17. Температурные зависимости ΔT при $E=20$ кВ/см (1), ϵ (2), $P_{\text{макс}}$ (3) и $P_{\text{ост}}$ (4) для керамики СТС.

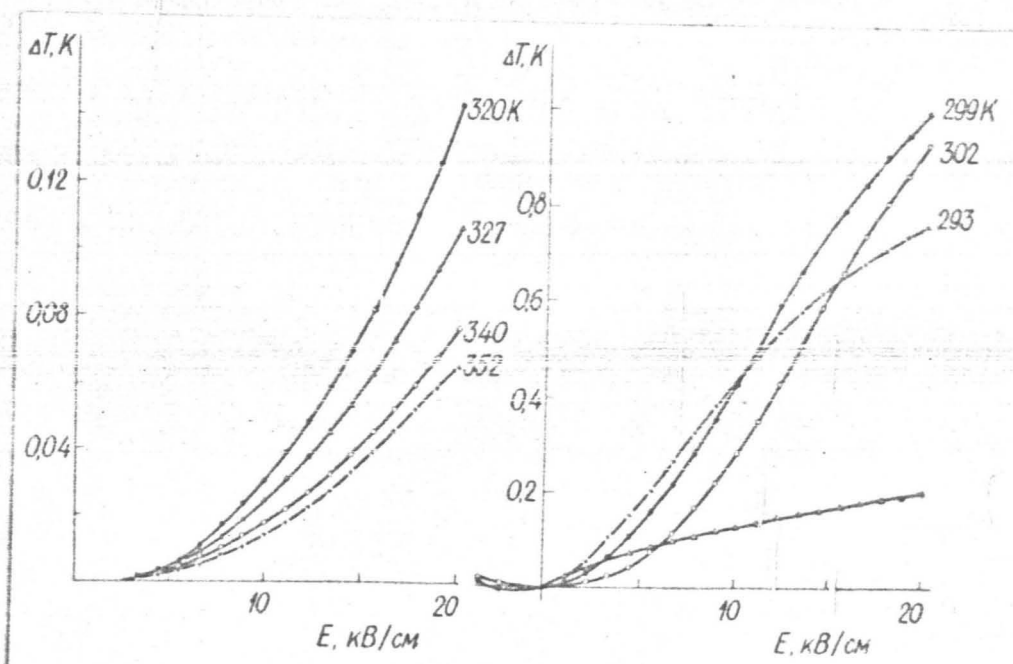


Рис. 4.18. Полевые зависимости ЭКЭ для керамики СТС: а) при $T \geq 320$ К, б) при $T < 320$ К.

$T < 305 \text{ K}$ (рис. 4.18 б) и соответствует увеличению нелинейности $P(E)$ и появлению признаков двойных петель гистерезиса. Одновременно поле, соответствующая минимуму на кривой $\Delta T(E)$, несколько смещается в сторону отрицательных полей, что указывает на частичное появление остаточной поляризации. В то же время переход на линейную зависимость $\Delta T(E)$ не наблюдается в широкой области температур ниже T_c , что возможно связано со значительной деполяризацией СТС после снятия поля.

Анализ экспериментальных работ по исследованию размытых ФП в сегнетоэлектриках со структурой перовскита показывает, что эти ФП, принадлежность к которым часто определяется по размытию аномальной части температурной зависимости диэлектрической проницаемости в районе ФП, а также других физических характеристик, по характеру появления спонтанной поляризации можно разделить на две группы. Для первой группы характерно более или менее быстрое увеличение спонтанной поляризации при понижении температуры в отсутствие внешнего электрического поля, при этом появление P_c происходит в температурной области, содержащей другие аномалии физических характеристик (диэлектрической проницаемости, теплоемкости, теплового расширения и др.).

Таблица 4.2

Экспериментально полученные и рассчитанные согласно (4.10) значения $\Delta T/E^2$ для керамики СТС в области квадратичной зависимости $\Delta T(E)$

Т, К	$\Delta T/E^2 \cdot 10^{10}$, град. см ² /В ²	
	эксп.	расчет
358	1,7	2,1
348	1,8	2,2
338	2,2	2,4
328	2,8	3,8

По существу эту группу ФП представляют все вещества, испытывающие СЭ упорядочение в отсутствие внешнего поля, поскольку представление о точечном характере ФП является идеализацией реального ФП, всегда происходящем в некотором интервале изменения внешних параметров. Однако, для последующего анализа целесообразно ограничиться кругом веществ, в которых размытие ФП существенно и охватывает температурную область порядка десяти градусов и больше. В частности, таким веществом является исследованная нами керамика скандониобата свинца.

К другой группе ФП относятся сегнетоэлектрические ФП, происходящие только в присутствии электрического поля, при этом, как правило, температура появления спонтанной поляризации меньше температуры размытого максимума диэлектрической проницаемости, установленной на неполяризованных образцах при малой величине измерительного поля. Вторую группу ФП представляют магнониобат свинца

и керамика $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ (ЦТСЛ) с большим содержанием La . Более подробно такие ФП будут обсуждаться в разделах 4.4, 4.5.

С точки зрения проведенного выше разделения ФП интересно проследить изменение характера ФП при частичном замещении в СНС ионов Pb^{2+} ионами Ba^{2+} . Известно, что такое замещение приводит к значительному понижению температуры размытого ФП [95/].

На рис. 4.19 представлены температурные зависимости ΔT , ε , P_{\max} и $P_{\text{ост}}$ состава $(Pb_{0,96} Ba_{0,04})(Sc_{0,5} Nb_{0,5})O_3$ (СНСВ). Характерно, что температура появления остаточной поляризации $T_t = 311\text{ К}$ на 20 К меньше температуры максимума ε ($T_c = 331\text{ К}$). Максимальная величина ЭКЭ при $E=20\text{ кВ/см}$ равна 0,5 К, что значительно меньше величины, полученной на керамике СНС. Температура максимума ЭКЭ находится между T_t и T_c и составляет 323 К. Кроме того, в области температур $T \geq T_t$ наблюдаются двойные петли гистерезиса (рис. 4.21б), указывающие на то, что переход в сегнетоэлектрическое состояние происходит в результате ФП I рода при величине поля $E=E_{K_1}$. Наклон температурной зависимости критического поля, соответствующего ФП из несегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние ($\Delta E_{K_1} / \Delta T = 145\text{ В/см}$) значительно меньше наклона критического поля при обратном ФП ($\Delta E_{K_2} / \Delta T = 420\text{ В/см}$) (рис. 4.20).

Полевые зависимости ЭКЭ для характерных температурных интервалов представлены на рис. 4.21 а. При $T = 342\text{ К}$ (кривая 1 на рис. 4.21 а) $\Delta T(E)$ характеризуется приблизительно квадратичной зависимостью при малых E и перегибом, наблюдаемом при больших E . При понижении температуры увеличивается наклон кривой $\Delta T(E)$ в районе перегиба, одновременно величина поля, соответствующая перегибу, уменьшается. Наконец, при $T < 323\text{ К}$ кривая $\Delta T(E)$ (кривая 2

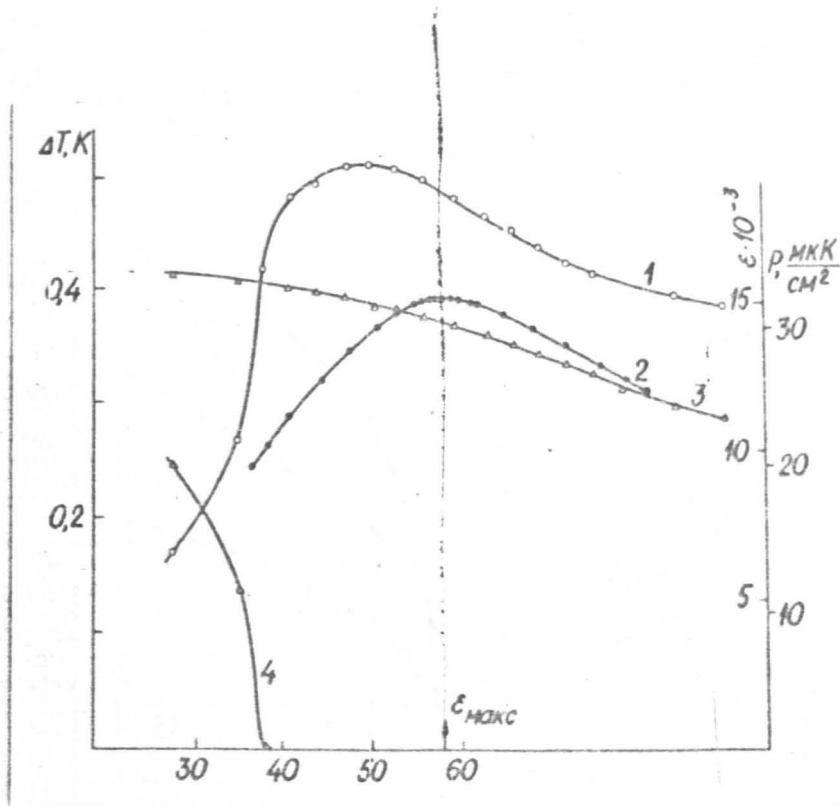


Рис. 4.19. Температурные зависимости ΔT при $E=24$ кВ/см (1) ϵ (2), $P_{\text{макс}}$ (3) и $P_{\text{ост}}$ (4) для керамики СНСВ.

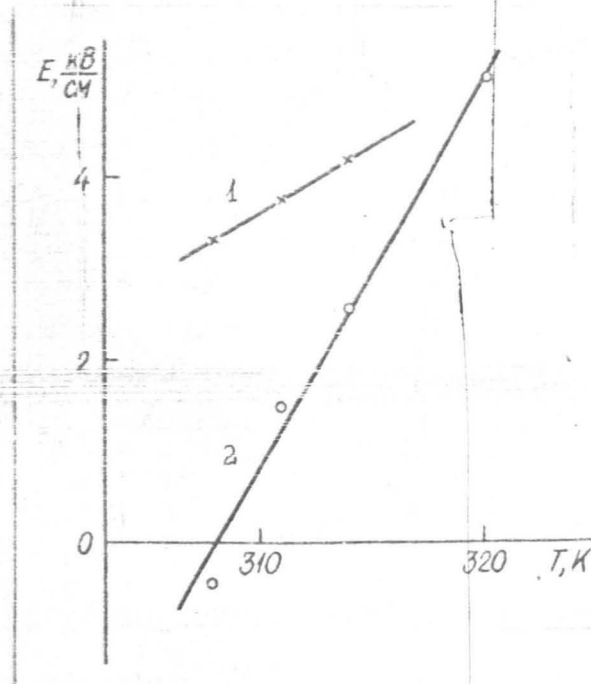
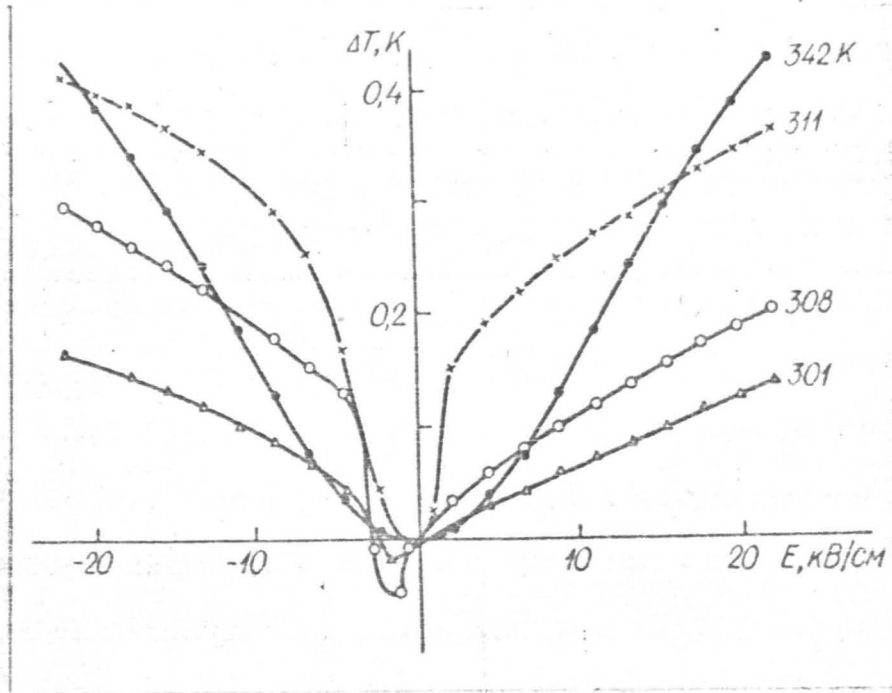


Рис. 4.20. Температурные зависимости критических полей для керамики СНСВ при ФП в сегнетоэлектрическое состояние (1) и обратном переходе (2).

а)



б)

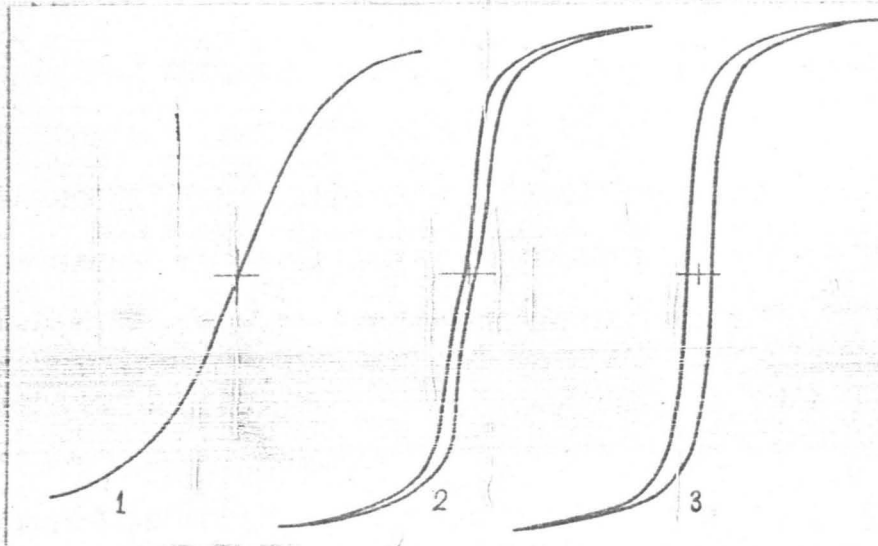


Рис. 4.21. Полевые зависимости ЭКЭ (а) и петли гистерезиса (б) для керамики СНСБ, полученные при разных температурах.

на рис. 4.21 а) приобретает черты скачкообразного изменения температуры при величине поля, равной критической на двойных петлях гистерезиса. Скачкообразный характер зависимости $\Delta T(E)$ непосредственно указывает на индуцированный полем ФП I рода в СЭ состоянии. Величина скачка температуры при $T=314$ К приблизительно равна $\Delta T^{фп} \approx 0,2$ К, что соответствует скачку энтропии при ФП $\Delta S^{фп} = 0,15 \cdot 10^{-2}$ Дж/см³ . град. При $T < T_t$, когда полярное состояние сохраняется после снятия электрического поля, участок скачкообразного уменьшения температуры на кривой $\Delta T(E)$ смещается в область отрицательных полей (кривая 3 на рис. 4.21 а) и по мере понижения температуры исчезает. Таким образом в узкой области температур ниже T_t реполяризация СНСБ частично проходит через промежуточную несегнетоэлектрическую фазу, стабильную в отсутствии поля при $T > T_t$. Дальнейшее понижение температуры приводит к квазилинейной зависимости $\Delta T(E)$ во всем интервале изменения E , кроме района коэрцитивного поля, в котором реполяризация и сопровождающее ее выделение гистерезисного тепла приводит к нелинейному нарастанию температуры (кривая 4 на рис. 4.21 а).

Исследования ЭКЭ и поляризационных характеристик в СНСБ позволяют выявить тесную аналогию между характером ФП в этом веществе и в керамике ЦТСЛ с большим содержанием La , когда СЭ упорядочение происходит только в результате воздействия достаточно сильного электрического поля. Правда, в последнем случае область температур, в которой наблюдались характерные для этого вида ФП явления, значительно шире.

Для расширения рассматриваемой аналогии была установлена температурная зависимость сигнала второй оптической гармоники ($I_{2\omega}$) предварительно поляризованных образцов СНСБ. Методика

измерений описана в /96/. Действительно, при нагреве образцов выше T_f $I_{2\omega}$ резко уменьшается, а последующее охлаждение не приводит к существенному увеличению $I_{2\omega}$ ниже T_f (рис. 4.22). Аналогичное поведение температурной зависимости $I_{2\omega}$ ранее обнаружена в керамике ЦТСЛ с большим содержанием La /97/, а также в магнониобате свинца /98/ и указывает на отсутствие СЭ состояния в деполаризованных образцах ниже T_f .

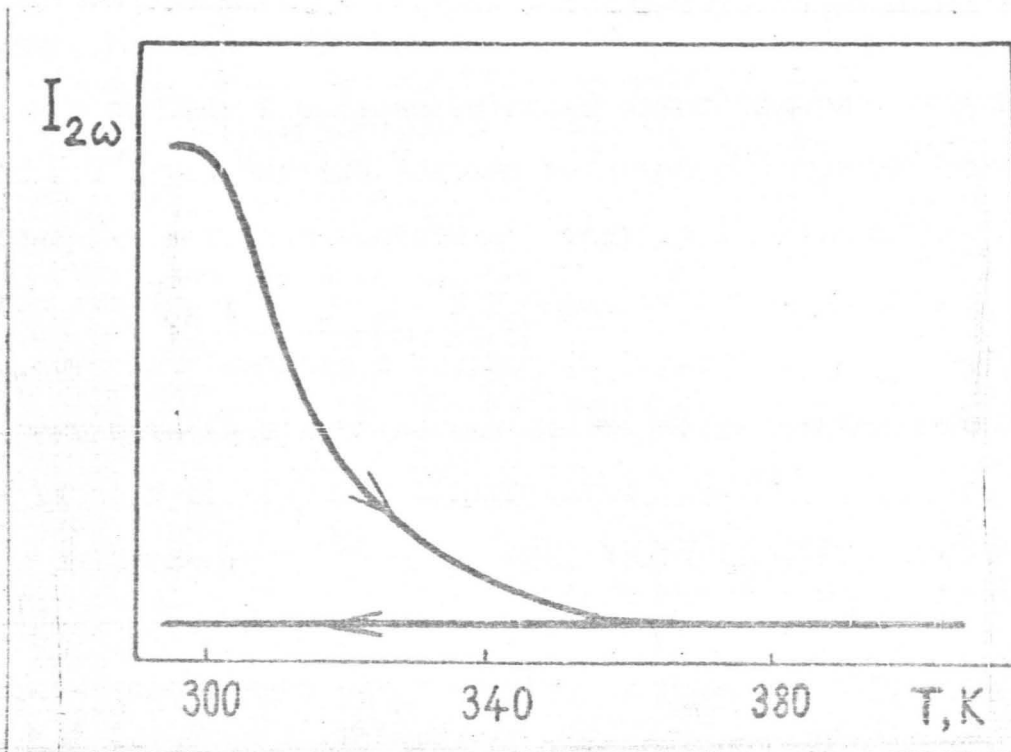


Рис. 4.22. Температурная зависимость $I_{2\omega}$ предварительно поляризованной керамики СНСБ.

Существенное изменение характера ФП в СНСБ вряд ли можно объяснить непосредственно замещением ионов Pb^{2+} ионами Ba^{2+} , если даже распределение Ba в образце неоднородно. Поэтому, учитывая разность ионных радиусов Pb ($R_{Pb^{2+}} = 1,22 \text{ \AA}$) и

Ba ($R_{Ba^{2+}} = 1,35 \text{ \AA}$) можно предположить, что введение Ba в подрешетку А обуславливает появление локальных напряжений, приводящих к перераспределению ионов Sc ($R_{Sc^{3+}} = 0,81 \text{ \AA}$) и Nb ($R_{Nb^{5+}} = 0,70 \text{ \AA}$) в подрешетке В с целью уменьшения этих напряжений. В частности, учитывая, что $R_{Nb^{5+}} < R_{Sc^{3+}}$, следует рассматривать возможность увеличения локальной концентрации Nb^{5+} вокруг узла подрешетки А, содержащего Ba . Такое перераспределение приводит к нарушению ближнего порядка в распределении разновалентных ионов в подрешетке В, и таким образом приводит к ситуации, имеющей место в магнониобате свинца, и, возможно, керамике ЦТСЛ с большим содержанием La .

Таким образом в результате исследований керамических образцов СНС и СТС установлена большая величина ЭКЭ в обоих составах, принадлежащих к группе веществ со структурой перовскита с общей формулой $Pb(B_{1/2}^{3+} B_{1/2}^{5+})O_3$. Это обстоятельство позволяет предположить, что круг веществ с большой (порядка I К) величиной ЭКЭ можно расширить на основе других свинецсодержащих сегнетоэлектрических веществ со структурой перовскита, имеющих в подрешетке В трех- и пентавалентные ионы. Перечень таких веществ содержится в монографиях /20, 99/.

Кроме того, анализ ЭКЭ и поляризационных характеристик в СНС позволил установить существование частично подрешеточного состояния при температурах значительно выше T_c . Характерной особенностью этого состояния является постоянная, независимая от температуры, величина dp_c/dT . Напротив, аналогичный анализ, проведенный для СТС, согласуется с представлением об однородном параэлектрическом состоянии выше T_c .

Показано, что сегнетоэлектрический ФП в твердом растворе $(Pb_{0,96} Ba_{0,04})(Sc_{0,95} Nb_{0,05})O_3$ происходит только в присут-

ствии электрического поля аналогично $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ и керамике ЦТСЛ с большим содержанием La . Такое изменение характера ФП по сравнению с чистым СНС можно объяснить влиянием Ba на распределение ионов Sc^{3+} и Nb^{5+} в подрешетке В.

4.4. ЭКЭ и фазовое состояние в керамике ЦТСЛ

Огромный интерес к прозрачной сегнетокерамике $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ (ЦТСЛ) в первую очередь обусловлен сильно выраженными электрооптическими эффектами в этом веществе. Возможность разработки оптоэлектронных устройств на основе электрооптических эффектов в ЦТСЛ в течении последних 15 лет привела к бурному развитию исследований технологии получения, физических свойств и перспектив практического применения ЦТСЛ.

Как известно, введение La в матрицу $Pb(Zr,Ti)O_3$ приводит к понижению температуры ФП и его размытию /100/. При некоторой концентрации La , определяемой соотношением Zr/Ti , экспериментально наблюдаемое сегнетоэлектрическое состояние неполяризованных образцов не проявляется во всем интервале температур, несмотря на сохранение таких признаков размытия ФП как размытый максимум температурной зависимости диэлектрической проницаемости, аномалии упругих свойств и теплового расширения /101/. Сегнетоэлектрическое состояние в таких составах ЦТСЛ возникает лишь при воздействии электрического поля. При низких температурах это состояние является устойчивым, т.е., сохраняется после снятия поля.

Следует различать два случая развития устойчивого сегнетоэлектрического состояния при понижении температуры. В одном слу-

чае остаточная поляризация при понижении температуры нарастает в широком интервале температур, при этом вид петель гистерезиса указывает на непрерывный характер переполяризации в определенном интервале полей. Другой предельный случай заключается в скачкообразном появлении $P_{ост}$ при $T_t < T_{макс}^{\epsilon}$, при этом как правило в районе T_t наблюдаются четко выраженные двойные петли гистерезиса. Соответствующие скачкам поляризации на двойных петлях гистерезиса тепловые эффекты указывают на индуцированный электрическим полем ($E = E_K$) ФП I рода. Учитывая, что такие различия в температурной зависимости $P_{ост}$ наблюдаются на образцах одного и того же состава, можно предположить, что они обусловлены различиями в качестве изготовленной керамики и случай непрерывного изменения $P_{ост}(T)$ обусловлен распределением критических полей в объеме керамики ЦТСЛ. В дальнейшем будут рассмотрены составы ЦТСЛ с двойными петлями гистерезиса, тем более, что индуцированный электрическим полем ФП I рода представляет определенный интерес при поиске веществ с большой величиной ЭКЭ /18/.

Основной и до сих пор до конца нерешенной проблемой физических исследований в керамике ЦТСЛ является установление природы фазового состояния ниже $T_{макс}^{\epsilon}$ в отсутствие поля. Непосредственные исследования фазового состояния рентгеноструктурным методом не обнаружили отличие от высокотемпературной кубической структуры /102/, или же эти отличия были незначительны, что привело к такому понятию как "область нечеткой симметрии" /101/. Не обнаружено также увеличение рассеяния света в области ФП, характерное для появления областей СЭ фазы /103/. С другой стороны, аномалии диэлектрических, упругих свойств и теплового расширения /101/ указывают на некоторую перестройку кристаллической

решетки в области ФП. На отклонение симметрии электронной структуры по сравнению с кубической решеткой указывает также слабое возрастание сигнала второй оптической гармоники в районе ФП /104/. Поэтому $T_{\text{макс}}^{\epsilon}$ обычно рассматривается как температура размытого ФП из высокотемпературного параэлектрического в некоторое фазовое состояние, природа которой в данный момент непосредственно не установлена, и которое электрическим полем можно перевести в однородное сегнетоэлектрическое состояние.

Уже при первых исследованиях физических свойств ЦТСЛ /100/ на основе анализа фазовой диаграммы в координатах состав-температура было выдвинуто предположение, что это состояние является антисегнетоэлектрическим. В дальнейшем эти представления были развиты на основе предположения, что замещение ионов Pb^{2+} ($R = 1,20 \text{ \AA}$) ионами La^{3+} ($R = 1,15 \text{ \AA}$) действует на матрицу $Pb(Zr, Ti)O_3$ аналогично гидростатическому давлению /105, 106/, поскольку $R_{La^{3+}} < R_{Pb^{2+}}$. При этом температура размытого максимума диэлектрической проницаемости рассматривается как температура ФП из ПЭ в АСЭ состояние, а температура появления остаточной поляризации T_t как температура ФП из АСЭ в СЭ состояние при понижении температуры. В дальнейшем необходимость учитывать размытие ФП при $T_{\text{макс}}^{\epsilon}$ привела к представлениям о смеси СЭ и АСЭ фаз выше T_t /107/. Следует указать, что на неоднородность фазового состояния выше T_t указывает также относительно высокие значения диэлектрических потерь, несвойственные АСЭ фазе, а также существенно различный наклон температурных зависимостей критических полей при ФП из несегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние и обратном переходе. Однако введение представлений о неоднородном фазовом состоянии в рамках рассматри-

ваемой модели ставит под вопрос целесообразность АСЭ модели по сравнению с представлением о фазовой смеси СЭ и ПЭ фазы выше T_t , тем более, что аналогичный ЦТСЛ характер поведения поляризации наблюдается также в магнониобате свинца, где введение представлений об АСЭ упорядочении весьма затруднительно. Именно этой аналогией, и в частности, выполнением в обоих веществах т.н. квадратичного закона для температурной зависимости ϵ выше $T_{\text{макс}}$, обусловлено применение представлений о причинах размытия ФП в магнониобате свинца в случае керамики ЦТСЛ /101, 108/. Как известно, в магнониобате свинца в течении длительного времени такая зависимость $\epsilon(T)$ объясняется гауссовым распределением температур Кюри в микрообластях, размер которых определяется масштабом флуктуации состава /109/. В рамках такой модели большая величина диэлектрической проницаемости отражает действие поля на тепловую релаксацию микрообластей с T_c близкими к температуре измерения, а $T_{\text{макс}}^{\epsilon}$ рассматривается как температура, при которой наибольшее количество микрообластей переходит в СЭ состояние.

Существенно иной подход для объяснения отсутствия экспериментально наблюдаемой поляризации при $T > T_t$, $E=0$ сравнительно недавно был развит в работах /110, 111/ и заключается в объединении представлений о сильно легированных и компенсированных полупроводниках, приводящих к крупномасштабным флуктуациям электрического потенциала и нелинейности поляризации в рамках термодинамического формализма Гинзбурга-Девоншира. При таких условиях ниже температуры ФП (соответствует $T_{\text{макс}}^{\epsilon}$) вещество может разбиться на множество мелких доменов, размер которых определяется масштабом флуктуаций потенциала, при этом поляризация

в соседних доменах, разделенных потенциальным барьером, ориентировано в противоположных направлениях. В результате приложения достаточно сильного электрического поля такие домены в состоянии переориентироваться в направлении поля, что приводит к появлению макроскопической поляризации. При $T < T_t < T_{\text{макс}}^{\varepsilon}$, когда коэрцитивное поле становится больше величины локального потенциала, макроскопически полярное состояние остается стабильным после снятия поля. Однако в рамках этой модели нельзя объяснить появление скрытой теплоты при индуцированном электрическим полем ФП в макроскопически полярное состояние. Кроме того, в настоящее время результаты теории нельзя распространить на размытые ФП, несомненно имеющие место в ЦТСЛ.

Исследования скрытой теплоты при индуцированном электрическим полем ФП I рода проводились неоднократно /103,112/. В частности, методом дифференциального термического анализа установлены величины $\Delta Q^{\text{ФП}}$ для ряда составов как с тетрагональной, так и ромбоэдрической симметрией индуцированной полем полярной фазы (табл.4.3). Исследования в керамике ЦТСЛ состава 8/65/35 подтвердили необратимый характер сегнетоэлектрического ФП при $T < T_t$, а также существенную разность состояний, получаемых при термической деполяризации и деполяризации электрическим полем /103/. В работе /113/ схематически представлены полевые зависимости ЭКЭ, снятые в районе T_t , и показано, что процесс переполаризации при температурах несколько ниже T_t проходит через промежуточную фазу, стабильную в отсутствии поля при $T > T_t$.

В настоящей работе проведены исследования ЭКЭ ряда составов ЦТСЛ с двойными петлями гистерезиса в температурной области, включающей все характерные особенности размытого ФП в этих ве-

ществах. Полученные результаты рассмотрим на примере модифицированного состава ЦТСЛ 8,3/70/30. Полевые зависимости ЭКЭ этого состава ($E_{\text{макс}} = 20$ кВ/см) установлены в температурном интервале от 260 К до 410 К.

Температурные зависимости ЭКЭ (при $E=20$ кВ/см), максимальной и остаточной поляризации, а также диэлектрической проницаемости указанного состава представлены на рис. 4.23. Характерный для составов с двойными петлями гистерезиса скачок остаточной поляризации ($\Delta P \approx 23$ мкК/см²) наблюдается при $T=294$ К, а размытый максимум диэлектрической проницаемости при $T_{\text{макс}}^{\epsilon} = 353$ К. ЭКЭ по мере повышения температуры резко возрастает при $T = T_f$ и проходит через размытый максимум ($\Delta T_{\text{макс}} = 0,62$ К) при $T_{\text{макс}}^{\Delta T} = 308$ К. Характерно, что температурные зависимости ЭКЭ, снятые как при больших, так и относительно малых полях ($E \geq 300$ В/см), не обнаруживают аномалий в районе $T_{\text{макс}}^{\epsilon}$.

Полевые зависимости ЭКЭ, снятые при разных температурах, представлены на рис. 4.24 а, б и будут рассмотрены на основе общих представлений об индуцированном электрическом поле Φ_{II} между несегнетоэлектрической α -фазой и сегнетоэлектрической β -фазой, которая ниже T_f сохраняется после снятия поля (см., например, /108/).

При высоких температурах кривые $\Delta T(E)$ имеют квадратичную зависимость при малых E и перегиб при больших E , соответствующий появлению признаков насыщения на кривых $P(E)$ (рис. 4.25). По мере понижения температуры перегиб смещается в сторону малых E ; увеличение крутизны кривой $\Delta T(E)$ в районе перегиба приводит при $T \leq 310$ К к скачкообразным зависимостям $\Delta T(E)$ при величинах поля, равных критическим на двойных петлях гистерезиса (рис. 4.25). При этом кривые $\Delta T(E)$ становятся явно ассиметрич-

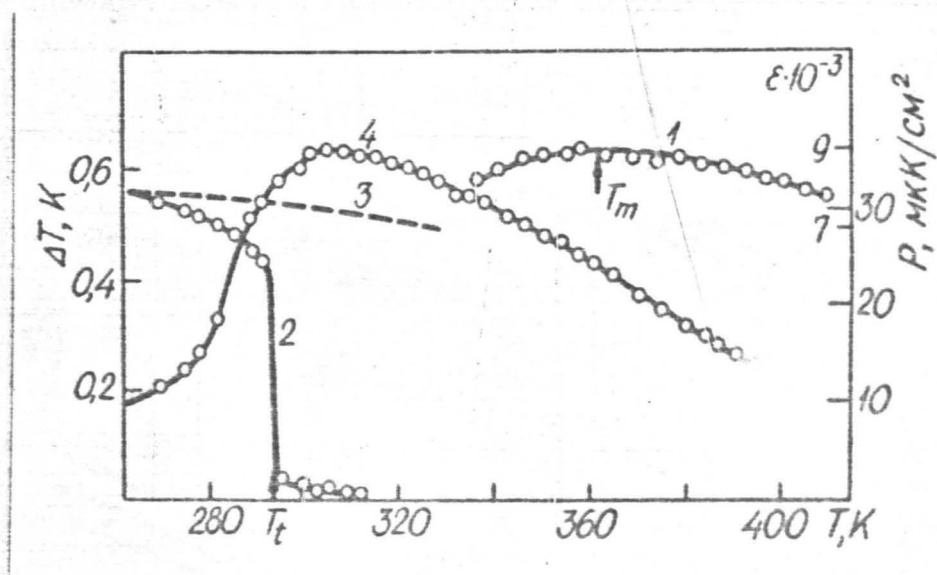


Рис. 4.23. Температурные зависимости ΔT при $E=20$ кВ/см (1), ϵ (2), $P_{\text{ост}}$ (3) для модифицированной керамики ЦТСЛ. Прерывистой линией показана рассчитанная согласно (4.2) зависимость $P_c(T)$.

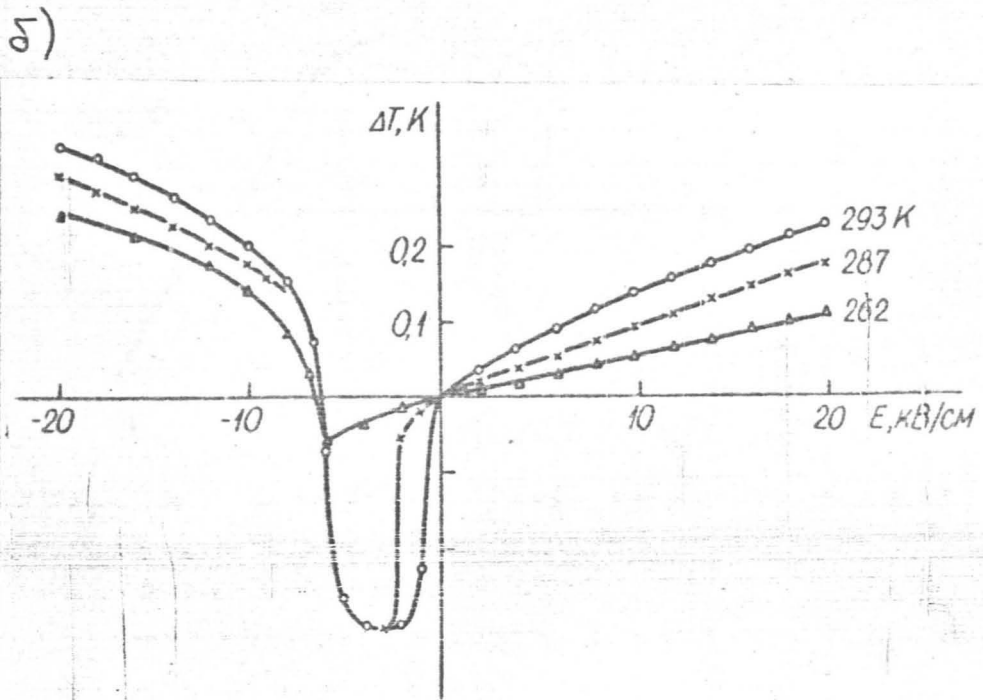
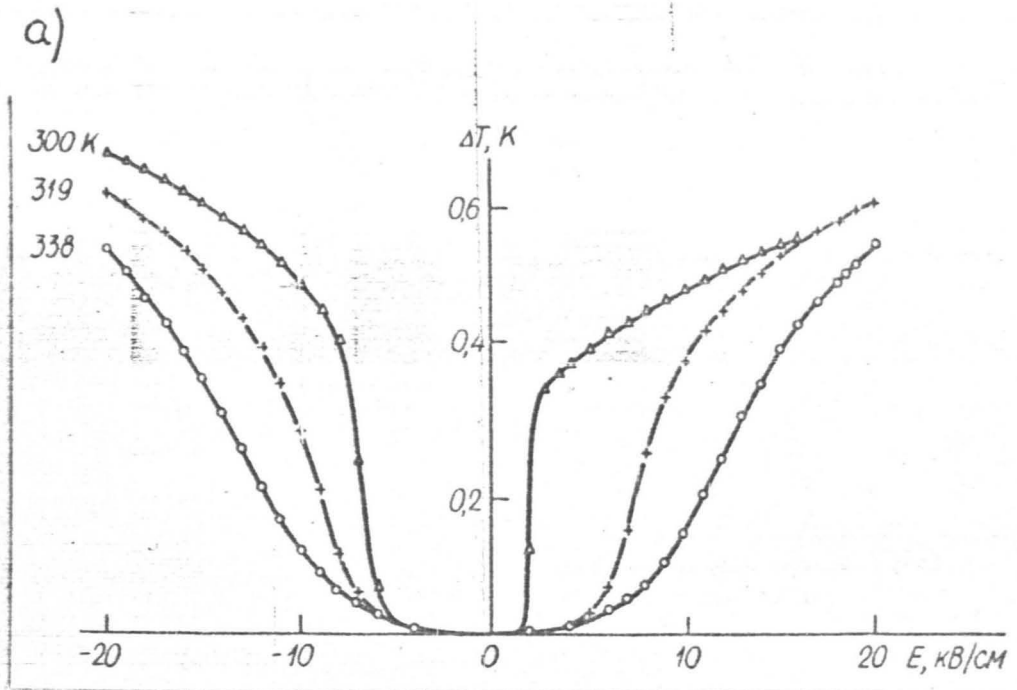


Рис. 4.24. Полевые зависимости ЭКЭ для модифицированной керамики ЦТСЛ, а) при $T \geq 310$ К, б) $T < 310$ К.

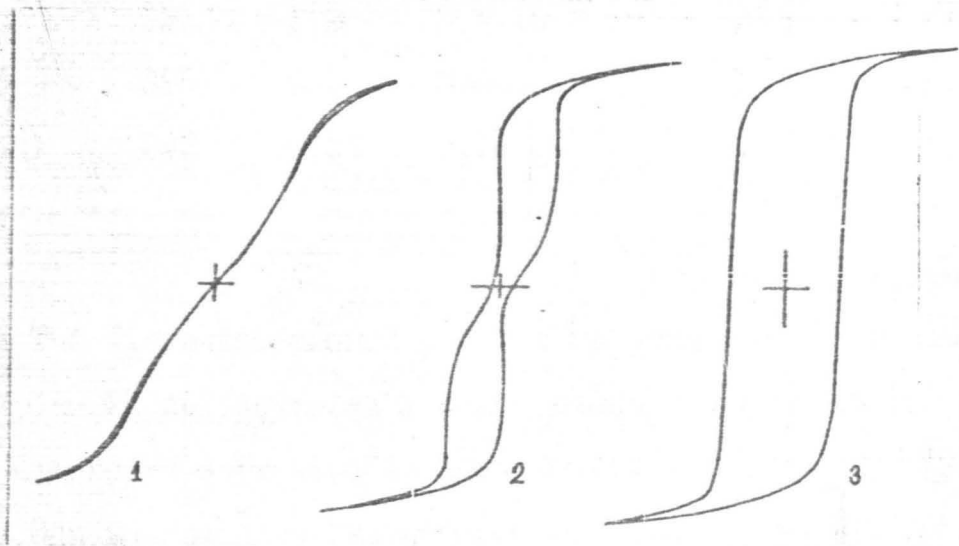


Рис. 4.25. Петли гистерезиса для модифицированной керамики ЦТМ при температурах: 1 - 329 К; 2 - 293 К; 3 - 262 К.

ными по отношению к оси $E=0$, что отражает гистерезисный характер появления и распада β -фазы. Рассчитанные согласно (1.21, 1.24) величины скрытой теплоты и скачка энтропии, соответствующие скачку температуры при $T = 392$ К ($\Delta T^{\text{фп}} = 0,23$ К) приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Скрытая теплота и скачок энтропии $\Phi\Pi$ в некоторых составах керамики ЦТСЛ

Состав	T_t, K	$\Delta Q^{\text{фп}}, \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3}$	$\Delta S^{\text{фп}}, \frac{\text{Дж}}{\text{см}^3 \cdot \text{град}}$	Метод	Лит.
I2/30/70	467	2,6	$0,6 \cdot 10^{-2}$	ДТА	/112/
II/55/45	321	1,2	$0,4 \cdot 10^{-2}$	ДТА	/112/
8/65/35	328	0,8	$0,24 \cdot 10^{-2}$	ДТА	/103/
ЦТСЛ (мод)	293	0,53	$0,18 \cdot 10^{-2}$	ЭКЭ	наст. раб.

При $T < T_t$ скачкообразный участок на кривой $\Delta T(E)$ соответствующий $\beta \rightarrow \alpha$ $\Phi\Pi$ перемещается в район отрицательных полей и при $T \approx 283$ К подходит к скачкообразному участку, соответствующему $\alpha \rightarrow \beta$ $\Phi\Pi$. Однако признаки скачкообразного участка на кривых $\Delta T(E)$ сохраняются и при более низких температурах, указывая на $\Phi\Pi$ в промежуточную α -фазу при переполаризации. По мере понижения температуры величина скачка постепенно уменьшается, что очевидно отражает смену механизма переполаризации.

При $T \leq 330$ К на кривых $\Delta T(E)$ в районе $E_{\text{макс}}$ появляется линейный участок, соответствующий линейному слагаемому в (4.2) и указывающий на однородность β -фазы в указанных условиях. При понижении температуры линейный участок $\Delta T(E)$ распространяется в

сторону малых E . Рассчитанная согласно (4.2) величина dP_c/dT позволяет установить изменение спонтанной поляризации при $T \leq 330\text{K}$. Оказывается, что температурная зависимость спонтанной поляризации выражена слабее чем остаточной поляризации (рис. 4.25).

Рассмотрим более подробно поведение ЭКЭ в α -фазе. В частности, при $T \gg 330\text{K}$ и малых напряженностях электрического поля наблюдается квадратичная зависимость $\Delta T(E)$. Поэтому была предпринята попытка рассчитать величину ЭКЭ в области квадратичной по полю зависимости $\Delta T(E)$ на основе (4.10). Учитывая существенную частотную дисперсию диэлектрической проницаемости ЦТСЛ в области ФП /II4/, в режиме охлаждения и малых полях ($E \leq \pm 200\text{ В/см}$) были проведены исследования зависимости $P(E)$ (время одного цикла 120с). При $T > 340\text{K}$ эти зависимости имели вид прямых, тангенс угла наклона которых к оси x в координатах $x-E$, $y-P$ равен величине абсолютной диэлектрической восприимчивости (χ). Таким образом была рассчитана температурная зависимость χ и установлено нарастание χ по мере понижения температуры вплоть до 340 К. Однако расчет согласно (4.10) величины $\Delta T/E^2$ обнаруживает явное расхождение с экспериментом (табл. 4.4).

Как показано в разделе 4.3, аналогичная ситуация при $T > T_c$ наблюдается в керамике $Pb(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, где указанное расхождение объясняется неоднородным состоянием вещества, т.е., одновременным существованием полярной и неполярной фаз. Аналогичные представления могут распространяться и на случай ЦТСЛ, тем более, что гипотеза о смеси полярной к неполярной фаз не противоречит представлениям о прохождении размытого ФП в ЦТСЛ /IOI, II5/.

Таблица 5.4

Экспериментально полученные в рассчитанные согласно (4.10) значения $\Delta T/E^2$ для керамики ЦТСЛ в области квадратичной зависимости $\Delta T(E)$.

Т, К	$\Delta T/E \cdot 10^{10}$, град.см ² /В ²	
	эксп.	расчет
413	2,6	4,7
403	2,6	4,2
393	2,6	3,8
383	2,6	3,4
373	2,8	3,1
363	3,1	3,0
353	3,4	2,7
343	3,8	2,8

Для проведения количественной проверки данной гипотезы необходима информация о температурной зависимости поляризации в полярных микрообъемах (4.8). В случае ЦТСЛ из-за отсутствия линейного участка на кривых $\Delta T(E)$ в рассматриваемом температурном интервале и использованных полей установить величину dP_c/dT в интересующей нас области температур не удалось.

Следует указать, что неоднородность фазового состояния ЦТСЛ в α -фазе не позволяет применить уравнение Клаузиуса-Клапейрона для расчета скрытой теплоты Φ_P , как это имело место в /116/. Действительно, температурные зависимости критических полей, соответствующие скачкам поляризации на двойных петлях гистерезиса

и скачкам температуры на кривых $\Delta T(E)$ имеют существенно различный наклон при ФП $\alpha \rightarrow \beta$ фазу и обратном переходе (рис. 4.26).

Более того, по мере понижения температуры величина производной dE_{K_1}/dT (E_{K_1} соответствует ФП из несегнетоэлектрической в СЭ фазу) стремится к нулю, что согласуется с данными [106, 112] и непосредственно отражает процесс стабилизации несегнетоэлектрической фазы при низких температурах в отсутствие поля. Следует добавить, что рассчитанная при таких условиях согласно (1.28) величина скачка энтропии близка к нулю, так как прямо пропорциональна dE_{K_1}/dT . Напротив, E_{K_2} имеет значительный, практически не зависящий от T наклон ($dE_{K_2}/dT = 360$ В/см.град), при этом точка пересечения кривой $E_{K_2}(T)$ и температурной оси определяет T_f . Существенная разность поведения температурных зависимостей E_{K_1} и E_{K_2} очевидно отражает разную природу исходного фазового состояния при ФП, и в частности неоднородность исходного фазового состояния при $\alpha \rightarrow \beta$ ФП и однородность при $\beta \rightarrow \alpha$ ФП. Можно предположить, что рассчитанная в случае α ФП на основе (1.28) большая величина скачка энтропии $\Delta S^{фл} = 0,83 \cdot 10^{-2}$ Дж/см.град (и соответственно, температуры $\Delta T^{фл} = 1,1$ К) по сравнению с экспериментально полученной соответствует переходу от однородного сегнетоэлектрического к однородному несегнетоэлектрическому состоянию, который однако, реально не имеет места.

Интересно отметить, что в рамках представлений об неоднородном фазовом состоянии α -фазы отсутствие аномалии на кривой $\Delta T(T)$ в районе $T_{\text{макс}}^{\epsilon}$ указывает на то, что в этой области не происходит существенного перераспределения полярной и неполярной фаз, а скорее всего наблюдается затруднение переориентации поляризации полярной фазы при понижении температуры, вызванная

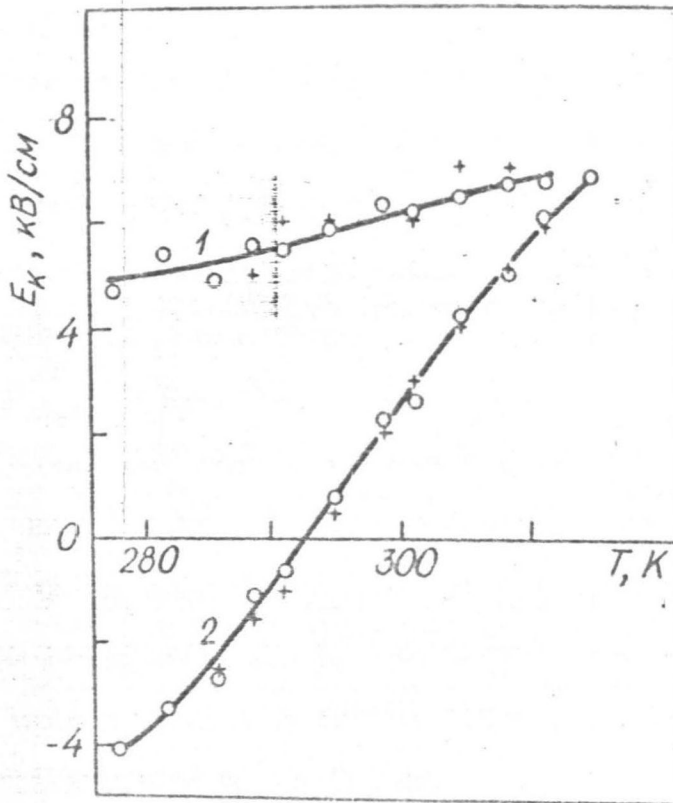


Рис. 4.26. Температурные зависимости критических полей для модифицированной керамики ЦТСЛ при ФП в сегнетоэлектрическое состояние (1) и обратном переходе (2). 0 - соответствует скачкообразным участкам на двойных петлях гистерезиса; х - соответствует скачкообразным участком на зависимостях $\Delta T(E)$.

увеличением взаимодействия, что и приводит к появлению максимума на кривой $\varepsilon(T)$, установленной при малой амплитуде измерительного поля.

Появление максимума на температурной зависимости ЭКЭ при

$T_{\text{макс}}^{\Delta T} = 308 \text{ K}$ может явиться результатом влияния на величину ΔT по крайней мере двух тенденций. Во первых, уменьшение E_K при понижении температуры приводит к удалению от критической точки и увеличению наклона кривых $\rho_E(T)$, что приводит к увеличению ΔT . Во вторых, по мере приближения температуры к T_f следует ожидать разрастание областей сегнетоэлектрической фазы, приводящей к уменьшению ΔT . Соотношение между влиянием обоих указанных факторов на величину ΔT и определяет появление максимума на кривой $\Delta T(T)$ при $T_{\text{макс}}^{\Delta T} > T_f$.

Исследования ЭКЭ других образцов ЦТСЛ, близких по составу к описанному выше, приводит к аналогичным результатам. Характерно, что $\beta \rightarrow \alpha$ ФП всех исследованных образцов ЦТСЛ происходит в более узком интервале полей, чем $\alpha \rightarrow \beta$ ФП, что также может найти объяснение в рамках развитых выше представлений об однородном β и неоднородном α состоянии.

Таким образом, результаты проведенных выше исследований ЭКЭ в керамике ЦТСЛ с двойными петлями гистерезиса согласуются с представлениями об неоднородном фазовом состоянии α -фазы. Показано, что такой характер α -фазы не позволяет применять уравнение Клапейрона-Клаузиуса для расчета скачка энтропии при ФП и ограничивает возможность получения большой величины ЭКЭ в керамике ЦТСЛ, а также других системах с аналогичным характером ФП. На основе скачкообразного участка кривой $\Delta T(E)$ в районе T_f рассчитана величина скачка энтропии при ФП.

4.5. ЭКЭ и фазовое состояние в монокристаллах и керамике $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

Среди сегнетоэлектрических веществ с размытым ФП, у которых сегнетоэлектрическое состояние возникает только в присутствии электрического поля, магнониобат свинца $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) является модельным веществом, исследования физических свойств которого отличаются наибольшей разносторонностью. Частично это обусловлено возможностью получения не только керамических, но и монокристаллических образцов PMN, что позволяет значительно расширить круг используемых экспериментальных методов, тем более что монокристаллы характеризуются значительным светопропусканием. Следует заметить, что между поляризационными характеристиками, установленными на монокристаллических и керамических образцах PMN, нет существенных различий. И те и другие имеют размытый максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости при $T \approx 273$ К, выше которого в широком интервале температур (~ 200 К) выполняется т.н. квадратичный закон $\epsilon \sim 1/(T - T_{MACK}^\epsilon)^2$, в области размытого максимума наблюдается существенная частотная зависимость ϵ , указывающая на релаксационную природу поляризации /I09, II7/, а в сторону более низких температур ($T < 273$ К) имеет место резкое увеличение диэлектрических и механических потерь /II7, II8/.

При $T \leq 200$ К в результате воздействия постоянного электрического поля возникает устойчивое сегнетоэлектрическое состояние. Сравнение значений остаточной поляризации вдоль кристаллографических направлений [100], [110], [111] указывает на то, что остаточ-

ная поляризация, по крайней мере в последнем случае, ориентирована в направлении $/III, II9/$. Нагрев поляризованных образцов сопровождается небольшим максимумом на температурной зависимости ϵ в температурной области распада сегнетоэлектрического состояния ($T \approx 200$ К). Следует указать, что ряд дополнительных аномалий на температурных зависимостях ϵ монокристаллических образцов в условиях приложения постоянного поля вдоль разных кристаллографических направлений $/II9/$ напоминает поведение ϵ в присутствии постоянного электрического поля в керамике ЦТСЛ $/I20/$, где эти аномалии обусловлены температурной зависимостью критического поля и соответствуют переходу вещества в сегнетоэлектрическое состояние. Поэтому упомянутые аномалии не следует рассматривать как дополнительные ФП.

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов РМВ не позволяют установить наличие полярной симметрии решетки при низких температурах, правда, на основе характера уширения дифракционных максимумов при понижении температуры предполагается, что вещество при низких температурах имеет ромбоэдрическую симметрию $/I2I/$; установлено также аномальное поведение температурной зависимости параметра элементарной ячейки в температурном интервале от 190 К до 400 К $/I22/$. Приложение электрического поля вдоль кристаллографического направления $[100]$ при $T < 220$ К приводит к появлению тетрагонального искажения $/I22/$. В $/I2I/$ на основе рентгеноструктурных исследований в приближении кинематического рассеяния рассчитана температурная зависимость среднеквадратичного смещения атомов кристалла РМВ ($E = 0$) и установлено аномальное увеличение этого смещения при $T < 450$ К, кроме того обнаружена аномально большая величина статического смеще-

ния атомов ($0,19 \text{ \AA}$).

На монокристаллических образцах РМН проведены также исследования оптических и нелинейнооптических свойств. Установлено, что отклонения от температурных зависимостей интегрального рассеяния света и коэффициента преломления, характерных для параэлектрической фазы, наблюдаются при температурах ниже $T \approx 630 \text{ K}$ /123, 124/.

В исследованиях комбинационного рассеяния света /125/ уже при $T = 373 \text{ K}$ наблюдается интенсивный спектр первого порядка, указывающий на нарушение инверсионной симметрии. Характер колебательного спектра согласуется с представлением о тетрагональной симметрии сегнетоэлектрической фазы. Напротив, исследование Бриллюэновского рассеяния /126/, хотя и обнаруживает смягчение акустических мод в области размытого ФП, показывает, что даже при низких температурах РМН является упругоизотропным веществом.

Проведены также исследования второй оптической гармоники, чувствительной к появлению полярного искажения. Показано, что нагрев поляризованного образца приводит к постепенному исчезновению сигнала $I_{2\omega}$; последующее охлаждение не приводит к значительному увеличению сигнала /98/.

Таким образом, многосторонние исследования РМН позволяют установить широкую область температур, в которой при уменьшении температуры происходит постепенное нарастание отклонений поведения физических свойств по сравнению с параэлектрической фазой, указывающее на развитие некоторого фазового состояния, отличающегося от кубического. Несомненно, такой характер ФП связан с разупорядоченностью распределения ионов Mg^{2+} и Nb^{5+} в подрешетке В - на последнее указывает отсутствие сверхструктурных

рефлексов в рентгеноструктурных исследованиях. Неупорядоченность ионов Mg^{2+} и Nb^{5+} в пределах нескольких элементарных ячеек должна привести к искажению исходной кубической структуры, на что, в частности, указывает большая величина статических средне-квадратичных смещений атомов и присутствие спектра первого порядка в комбинационном рассеянии.

Однако в течении длительного времени считалось, что по крайней мере поляризационные свойства в РММ можно объяснить на основе представлений о неоднородности распределения ионов Mg^{2+} и Nb^{5+} в более крупном масштабе, выделяя таким образом области с разной средней концентрацией указанных ионов (согласно /109/ линейные размеры таких областей порядка 100 \AA). Предполагается, что ФП I рода происходит отдельно в каждой такой области при локальной температуре Кюри ($T_c^{\text{ЛОК}}$), которая определяется соотношением ионов Mg^{2+} и Nb^{5+} в области, а распределение по $T_c^{\text{ЛОК}}$ является Гауссовым. Величина диэлектрической проницаемости при определенной температуре T в таком случае определяется вкладом от Дебаевской релаксации микрообластей с $T_c^{\text{ЛОК}} \approx T$ между состояниями с различной поляризацией. Таким образом удается объяснить квадратичный закон и частотную зависимость диэлектрической проницаемости, а также отсутствие экспериментально наблюдаемой доменной структуры, поскольку при низких температурах состояние РММ характеризуется множеством мелких сегнетоэлектрических областей, разделенных широкими слоями неполярного вещества. Однако физически такая модель вовсе не безупречна. Это в первую очередь относится к предположению об существенном повышении локальной температуры Кюри при изменении соотношения концентрации Mg/Nb по отношению к стехиометрической, так как согласно

/127/ зависимость $T_{\text{макс}}^{\epsilon}$ от соотношения ионов Mg^{2+} и Nb^{5+} имеет слабо выраженный максимум в районе стехиометрического соединения. Дискуссионной также является возможность реализации однородного спонтанно поляризованного состояния в областях столь малых размеров. Следует подчеркнуть, что полученный на основе модели квадратичный закон определяется первым членом разложения $\frac{1}{T} \exp (T - T_{\text{макс}}^{\epsilon})^2$ по $(T - T_{\text{макс}}^{\epsilon})^2$ и поэтому справедлив только в непосредственной близости от $T_{\text{макс}}^{\epsilon}$. Следовательно, выполнение квадратичного закона в РМН в температурном интервале до 200 К выше $T_{\text{макс}}^{\epsilon}$ нельзя объяснить на основе рассматриваемой модели.

В настоящее время для объяснения характера поляризации в РМН при $E=0$ употребляются такие понятия как дипольное стекло /128/, впервые развитое для описания свойств $KTaO_3$ с небольшим содержанием Li /129/, а также структурное стекло /130/, полученное при теоретическом рассмотрении образования твердого раствора типа замещения с конкурирующим (например, сегнето- и анти-сегнетоэлектрическим) взаимодействием между компонентами твердого раствора. Как показывает само название этих моделей, они предполагают существование на уровне элементарных ячеек неоднородных искаженных структур, а температура максимума диэлектрической проницаемости в таком случае может рассматриваться как температура замерзания неупорядоченной структуры. К сожалению, эти представления в настоящее время не получили должного развития.

Учитывая определенные успехи установления характера поляризации в сегнетоэлектриках путем сопоставления результатов по исследованию ЭКЭ и поляризационных характеристик, представляет интерес проведение таких исследований в магнониобате свинца. В настоящей работе для изучения ЭКЭ были выбраны монокристалличес-

кие образцы, у которых электрическое поле прикладывалось вдоль кристаллографических направлений $[100]$ и $[321]$ (образцы сокращенно будут обозначаться как $PMN_{[100]}$ и $PMN_{[321]}$, соответственно), а также керамические образцы $PM_{1/2}N$, синтезированные с избытком Mg с целью получения химически однофазного вещества без несегнетоэлектрической фазы пироклора.

Наиболее характерные результаты получены на монокристалле $PMN_{[321]}$. Температурные зависимости ЭКЭ при $E=16$ кВ/см, диэлектрической проницаемости, максимальной и остаточной поляризации этого образца представлены на рис. 4.27. Температурная зависимость ЭКЭ характеризуется размытым максимумом при $T \approx 230$ К, наиболее существенное уменьшение $P_{ост}$ происходит при температуре $T \approx 200$ К.

Полевые зависимости ЭКЭ, снятые для $PMN_{[321]}$ при разных температурах, представлены на рис. 4.28а. При $T > 300$ К $\Delta T \sim E^2$ (кривая I на рис. 4.28 а), однако численные значения экспериментально установленной величины $\Delta T/E^2$ значительно меньше по сравнению с рассчитанными согласно (4.10). Учитывая приведенные выше соображения о характере фазового состояния в PMN в области размытого ФП, такое несоответствие, отражающая неоднородность фазового состояния, закономерна. По мере понижения температуры $260 \leq T \leq 300$ К при больших E наблюдается линейаризация зависимости $\Delta T(E)$, указывающая на завершение процесса ориентации полярной фазы в направлении электрического поля, однако признаков перехода вещества из неполярного в полярное состояние при $T > 260$ К не обнаружено, поэтому фазовое состояние в рассматриваемом интервале температур даже в пределе больших E следует рассматривать как неоднородное. Уместно заметить, что аналогичная ситуация имеет место в керамике СНС и ЦТСЛ (см. разделы 4.3, 4.4).

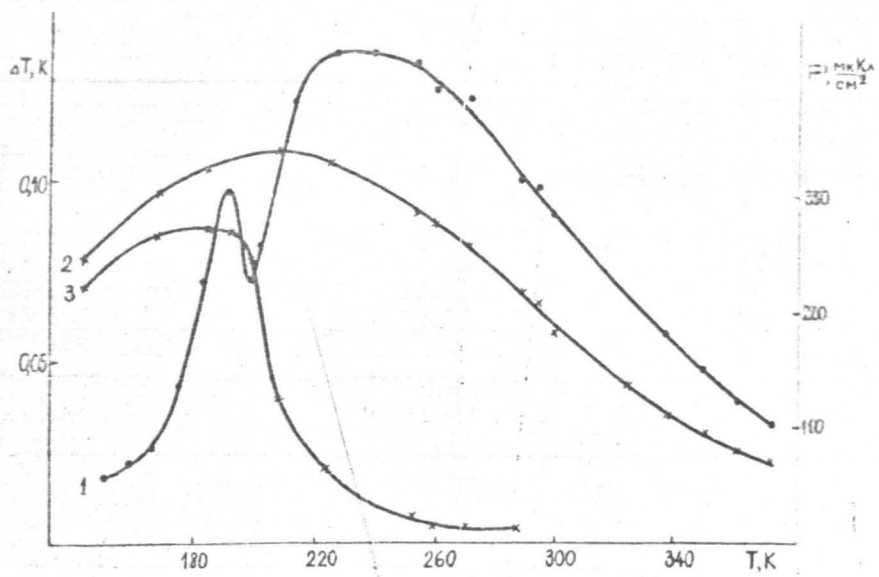
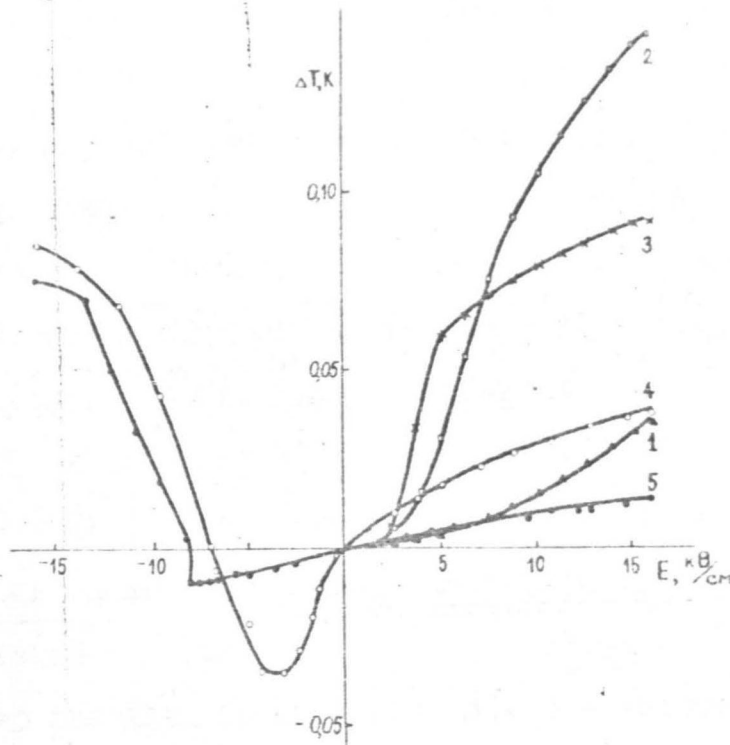


Рис. 4.27. Температурные зависимости ΔT (при $E=16$ кВ/см) (1), P_{max} (2), и $P_{\text{ост}}$ (3) для монокристалла PMW [321].

а)



б)

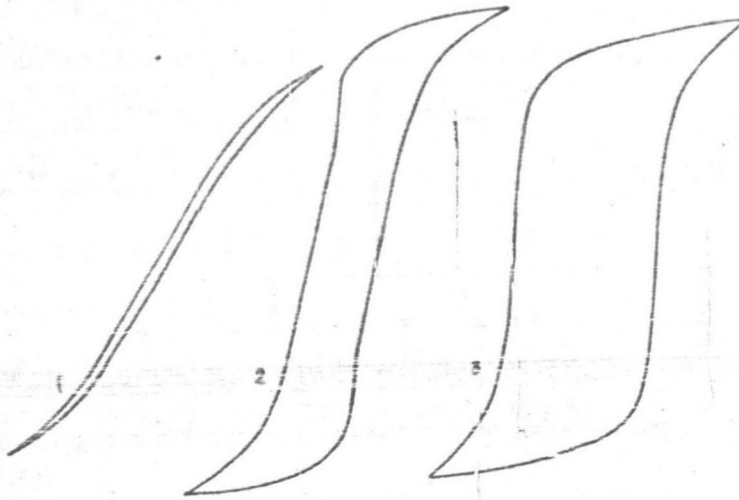


Рис. 4.28. Полевые зависимости ЭКЭ (а) для монокристалла РМ 32I при температурах: 1-363К; 2-226К; 3-201К; 4-192К; 5-159К; петли гистерезиса (б) при температурах: 1-270К; 2-199К; 3-167К.

При $T < 260$ К и больших E на кривой $\Delta T(E)$ появляется перегиб, который по мере понижения температуры смещается в сторону низких полей; одновременно увеличивается крутизна кривой в районе перегиба. Наконец при $T \approx 200$ К перегиб преобразуется в скачкообразный участок (кривая 3 на рис. 4.28 а), характерный для ФП I рода. Этот участок соответствует появлению черт двойных петель гистерезиса (рис. 4.28 б), правда, значительно менее выраженных, чем, например, в исследованной керамике ЦТСЛ. Следует указать, что черты двойных петель гистерезиса, когда электрическое поле прикладывалось вдоль кристаллографических направлений [110], [111], обнаружены также в /118/.

Характер развития формы кривой $\Delta T(E)$ в интервале температур $200 \leq T \leq 260$ К позволяет рассматривать появление перегиба на кривой при $T \leq 260$ К как верхний предел температур индуцированного электрическим полем ($E \leq 16$ кВ/см) ФП в сегнетоэлектрическое состояние. Рассчитанный на основе скачкообразного участка $\Delta T(E)$ при $T = 203$ К ($\Delta T^{\text{ФП}} \approx 5 \cdot 10^{-2}$ К) скачок энтропии (1.21) составляет $0,39 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³. град, что значительно меньше величины полученной на керамике ЦТСЛ (раздел 4.4).

При понижении температуры величина электрического поля (E_c), при которой происходит фазовый переход, уменьшается и при $T = 201$ К становится отрицательной. Это означает, что при $T < 201$ К макроскопически полярная фаза становится стабильной. Тем не менее провал на кривой $\Delta T(E)$ при отрицательных E в температурном интервале от 201 до 173 К (кривая 4 на рис. 4.28 а) указывает на частичное сохранение черт индуцированного фазового перехода I рода, связанного с переполяризацией через промежуточную фазу, стабильную при $T > 201$ К. Кроме того, в указанном интервале темпера-

туп переполаризация сопровождается необратимым гистерезисным нагревом, на что указывает большая разница в величинах ΔT при конечных значениях изменения поля $E = \pm E_{\text{макс}}$.

Уменьшение температуры приводит к сдвигу E_K в сторону больших отрицательных полей, а сам вклад индуцированного фазового перехода в величину ΔT уменьшается. Наконец, при $T < 173$ К промежуточная фаза уже не проявляется, и вид кривой $\Delta T(E)$ соответствует переполаризации "нормальной" сегнетоэлектрической фазы с приблизительно линейной зависимостью $\Delta T(E)$ и выделением гистерезисного тепла в районе коэрцитивного поля (кривая 5 на рис. 4.28 а).

В рамках проведенного выше анализа поведения полевых зависимостей ЭКЭ на кривой $\Delta T(T)$ можно выделить две области. Основной размытый максимум при $T \approx 233$ К, соответствующий кривым $\Delta T(E)$ без перегибов и с линейным участком при больших E , отражает поведение поляризации полярной компоненты неоднородного фазового состояния, и, в частности, может быть обусловлен уменьшением dp_c/dT при $T < 230$ К. Дополнительный максимум на кривой $\Delta T(T)$ при $T = 193$ К несомненно следует отнести к вкладу индуцированного электрическим полем ФП I рода в сегнетоэлектрическое состояние несегнетоэлектрической компоненты неоднородного фазового состояния.

Поведение ЭКЭ в $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3$ имеет схожий характер с $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3$. Правда, участок крутого изменения температуры на кривых $\Delta T(E)$, связанный с индуцированным электрическим полем ФП I рода, в этом случае отчетливо проявляется лишь при $T < T_f \approx 200$ К (рис. 4.29). Не обнаружено также признаков двойных петель гистерезиса.

Температурные зависимости ЭКЭ и остаточной поляризации кристалла $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}\text{O}_3$ представлены на рис. 4.30. Следует отметить,

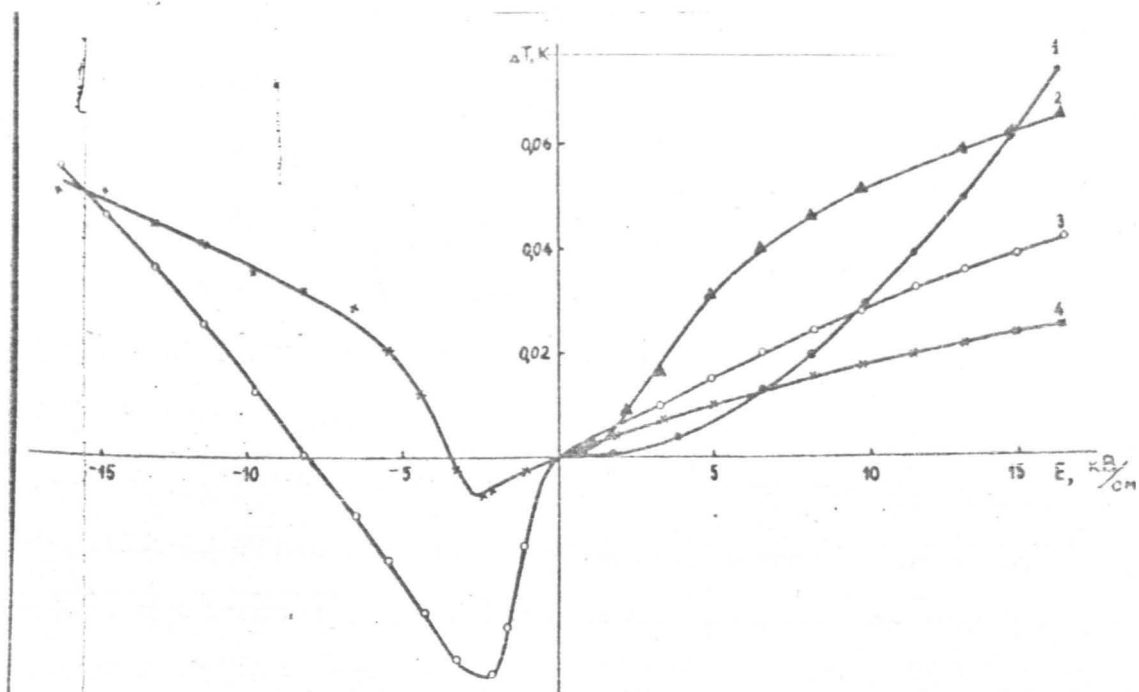


Рис. 4.29. Полевые зависимости ЭЖЭ для монокристалла $PMN_{[100]}$ при температурах: 1-363К; 2-211К; 3-195К; 4-179К;

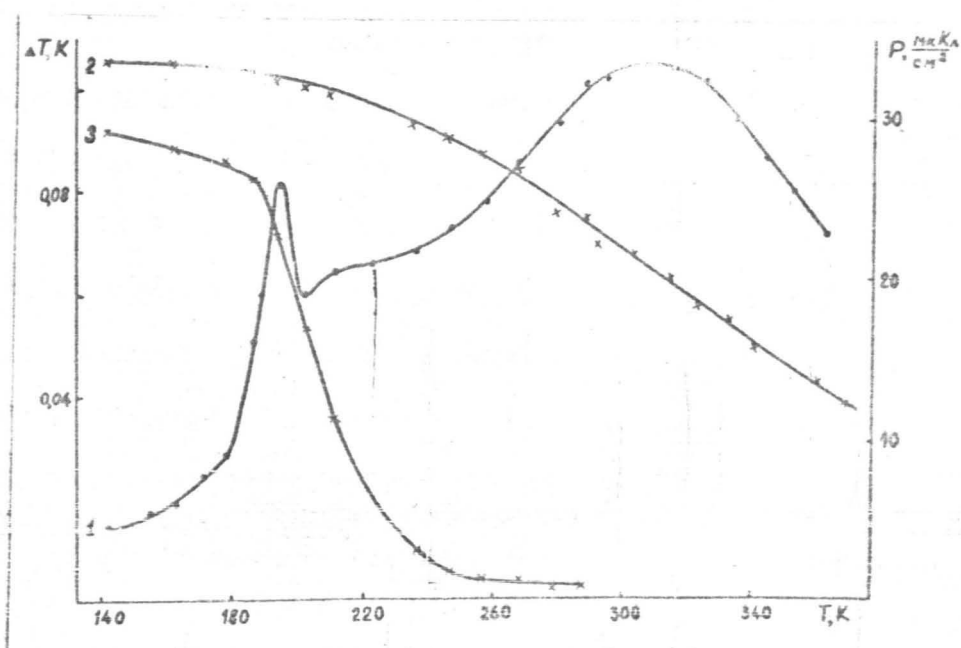


Рис.4.30. Температурные зависимости ΔT (при $E=16,5$ кВ/см) (1), P_{\max} (2) и $P_{\text{ост}}$ (3) для монокристалла $PMN_{[100]}$

что температура размытого максимума на кривой $\Delta T(T)$ в этом случае значительно смещена в сторону высоких температур и составляет

$$T_{\text{макс}}^{\Delta T} = 310 \text{ К.}$$

Естественно, в керамике $\text{PM}_{1.2}\text{N}$, состоящей из кристаллитов с разной ориентацией кристаллографических осей, рассмотренные особенности поведения $\Delta T(E)$ в температурной области становления однородной сегнетоэлектрической фазы проявляются слабо (рис. 4.31). Отсутствует также дополнительный максимум на кривой $\Delta T(T)$ (рис. 4.32), а основной размытый максимум наблюдается при $T \approx 280 \text{ К}$, т.е. является как бы усредненным по $T_{\text{макс}}^{\Delta T}$ установленным на монокристаллических образцах PMN [321] и PMN [100].

Результаты исследования ЭКЭ и поляризационных характеристик в PMN , ЦТСЛ, СНСБ обнаруживают большое сходство, позволяющее искать общие причины, влияющие столь характерным образом на сегнетоэлектрическое состояние в этих веществах. Можно предположить, что общей причиной подавления СЭ состояния в отсутствие электрического поля в рассматриваемых веществах является неоднородность распределения разновалентных ионов в подрешетке В. Представление о такой неоднородности для магнониобата свинца является естественным, в разделе 4.3 приводятся соображения о механизме возникновения неоднородности распределения разновалентных ионов Sc^{3+} и Nb^{5+} в керамике СНСБ. Принято считать, что в керамике ЦТСЛ ионы La^{3+} замещают ионы Pb^{2+} , при этом для сохранения электронейтральности рассматривается возникновение необходимого количества вакансий в подрешетке А или В /131/. Однако установленная на основе рентгеноструктурных исследований концентрационная зависимость т.н. "параметры вытеснения" \propto /131/ в ряду твердых растворов ЦТСЛ X/65/35 указывает на внедрение ионов La^{3+} в узлы В при кон-

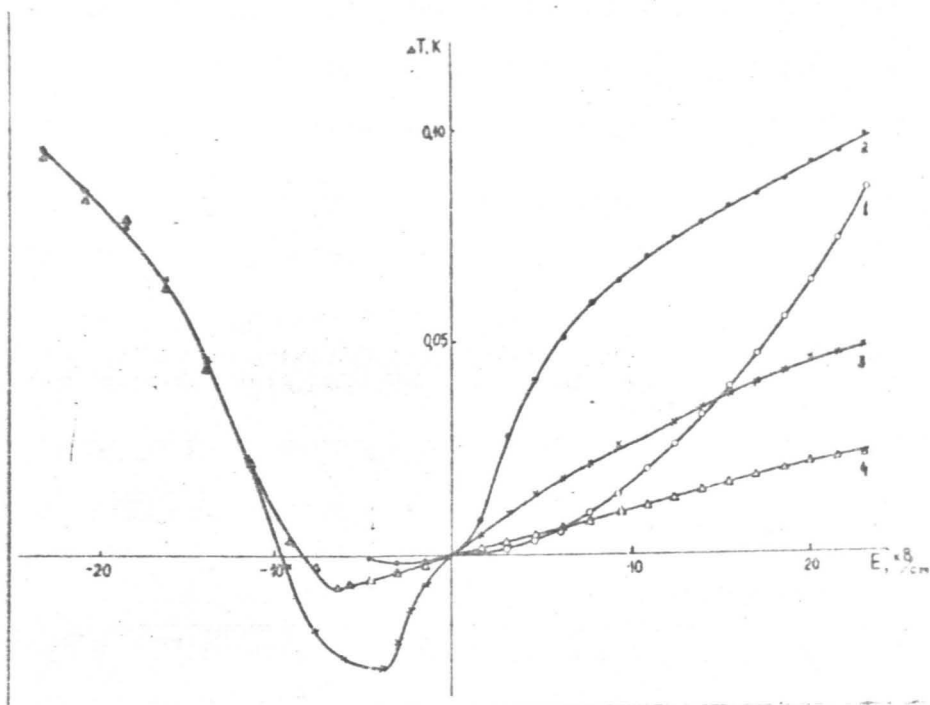


Рис. 4.31. Полевые зависимости ЭЖ для керамики $PM_{1,2}N$ при температурах: 1-370К; 2-199К; 3-184К; 4-160К.

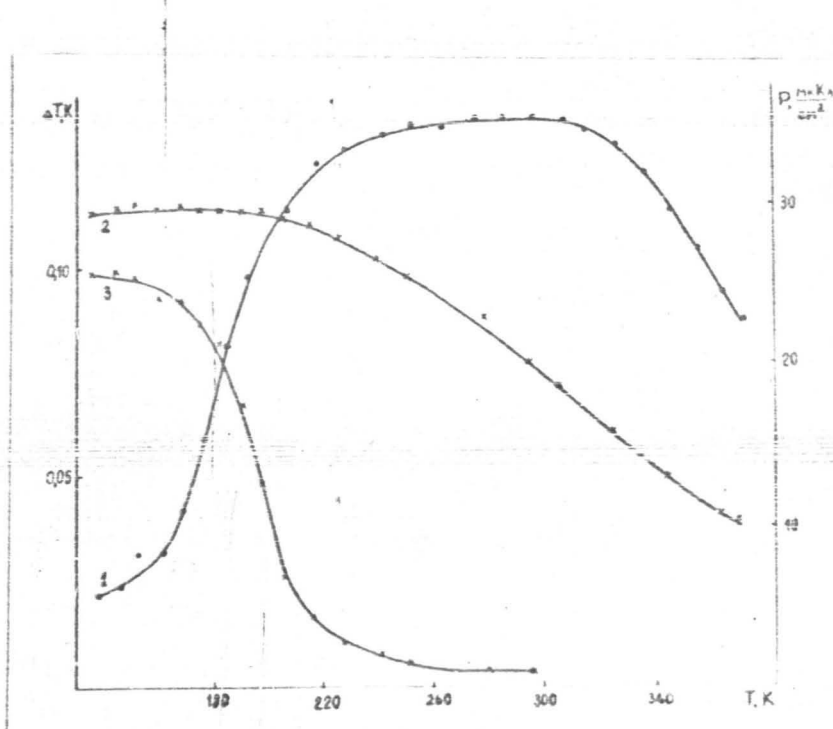


Рис. 4.32. Температурные зависимости ΔT (при $E=23$ кВ/см) (1), P_{\max} (2) и $P_{\text{ост}}$ (3) для керамики $PM_{1,2}N$.

центрациях La 5–8 мол.%. Косвенно такой вывод подтверждается поведением концентрационной зависимости $dT_{\text{макс}}^{\epsilon} / dV$ (dV – относительное изменение объема образца) в этом ряду твердых растворов, установленной на основе исследования смещения $T_{\text{макс}}^{\epsilon}$ от величины гидростатического давления /132/. Следовательно, предположение о распределении разновалентных ионов в подрешетке В является оправданным и в этом случае. Естественно, при этом дополнительно следует учесть и наличие вакансий в подрешетке В.

Таким образом, на основе исследований ЭКЭ в $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ показано, что индуцированный полем ФП сегнетоэлектрическое состояние при $T = 200\text{--}210$ К является ФП I рода, при этом скачок энтропии составляет $\Delta S^{\text{ФП}} \approx 0,39 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³.град. Аналогичное поведение ЭКЭ и поляризационных характеристик в РММ, ЦТСЛ и СНСБ указывает на большое сходство фазового состояния в области размытого ФП и становлении сегнетоэлектрического состояния в этих веществах. Предполагается, что общей причиной подавления сегнетоэлектрического состояния в РММ, ЦТСЛ, СНСБ является неоднородное распределение разновалентных ионов в подрешетке В.

4.6. Особенности поведения ЭКЭ в условиях высоких ГД

Исследование влияния гидростатического давления (ГД) на сегнетоэлектрические свойства проведены для широкого класса веществ, в том числе сегнетоэлектриках со структурой перовскита. В большинстве случаев экспериментальное изучение этого влияния сводится к установлению зависимости диэлектрической проницаемости от величины ГД. В частности, обнаружено, что влияние ГД на ϵ в параэлектрической фазе эквивалентно влиянию температуры, и

может быть выражена в виде соотношения, аналогичного закону Кюри-Вейсса для $\epsilon(T)$. Показано также, что направление и величина смещения температуры СЭ-ПЭ фазового перехода определяется знаком и величиной коэффициента объемной электрострикции. В рассматриваемых в настоящей работе керамических сегнетоэлектриках со структурой перовскита практически во всех случаях при увеличении ГД температура СЭ-ПЭ фазового перехода уменьшается, что соответствует положительной величине коэффициента объемной электрострикции; кроме того наблюдается подавление величины ϵ во всем интервале температур.

Учитывая значительное влияние ГД на поляризационные свойства в сегнетоэлектриках, представляет интерес проведение исследований ЭКЭ в условиях высокого ГД. В качестве объектов исследований были выбраны образцы твердых растворов $(Pb_{0,33} Sr_{0,67}) TiO_3$ и ЦТСЛ состава 8/65/35, отличающиеся разным характером становления СЭ фазы.

Температурные зависимости ЭКЭ при разных величинах ГД для керамики $(Pb_{0,33} Sr_{0,67}) TiO_3$ представлены на рис. 4.33. По мере увеличения ГД температура ЭКЭ линейно смещается в сторону низких температур со скоростью, совпадающей со скоростью смещения $T_{\max}^{\epsilon} / 132^\circ$. Уменьшение величины $\Delta T_{\max}^{\epsilon}$ отражает подавление поляризации, как полной, так и остаточной при увеличении ГД (рис. 4.34).

В отличие от $(Pb_{0,33} Sr_{0,67}) TiO_3$ в керамике ЦТСЛ состава 8/65/35 величина ЭКЭ в области размытого максимума ϵ при $p \leq 4 \cdot 10^2$ МПа практически не зависит от величины ГД (рис. 4.35). Более того, влияние ГД ($p \leq 4 \cdot 10^2$ МПа) на ЭКЭ, установленном при изменении поля от E_{\max} до 0, не обнаружено также и при более

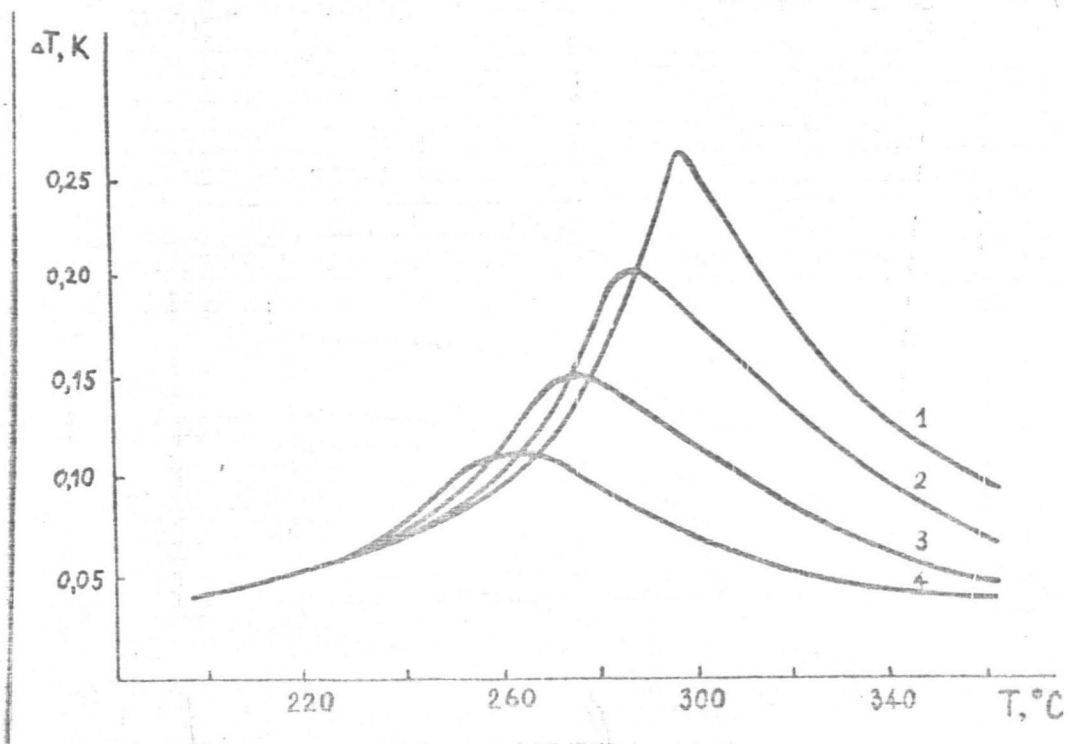


Рис. 4.33. Температурные зависимости ΔT (при $E=20,4$ кВ/см) для твердого раствора $(Pb_{0,33}Sr_{0,67})TiO_3$ при различных значениях ГД (МПа): 1 - 0; 2 - 190; 3 - 400; 4 - 520.

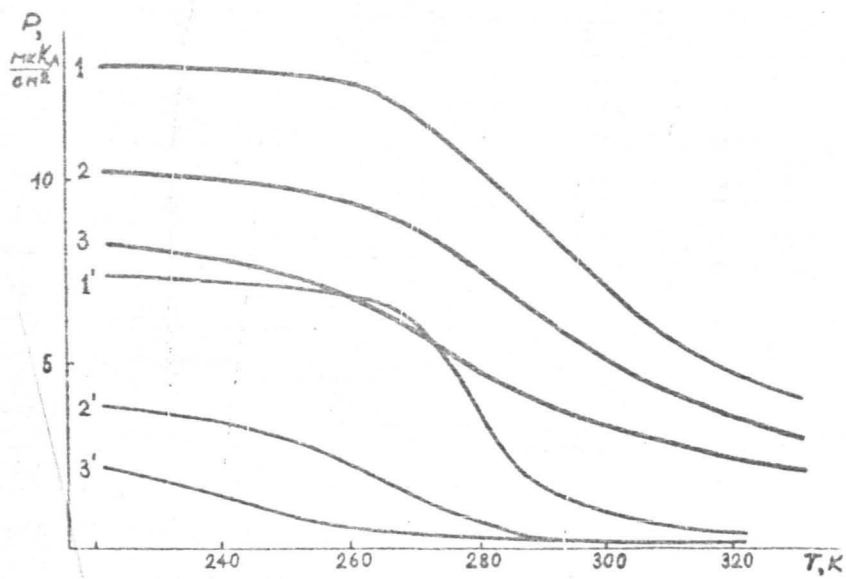


Рис. 4.34. Температурные зависимости $P_{\text{макс}}$ (1, 2, 3) при $E = 20,4 \text{ кВ/см}$ и $P_{\text{ост}}$ (1', 2', 3') для твердого раствора $(\text{Pb}_{0,33} \text{Sr}_{0,67}) \text{TiO}_3$ при различных значениях $\Gamma_{\text{Д}}$, МПа: 1, 1' - 0; 2, 2' - 200; 3, 3' - 630.

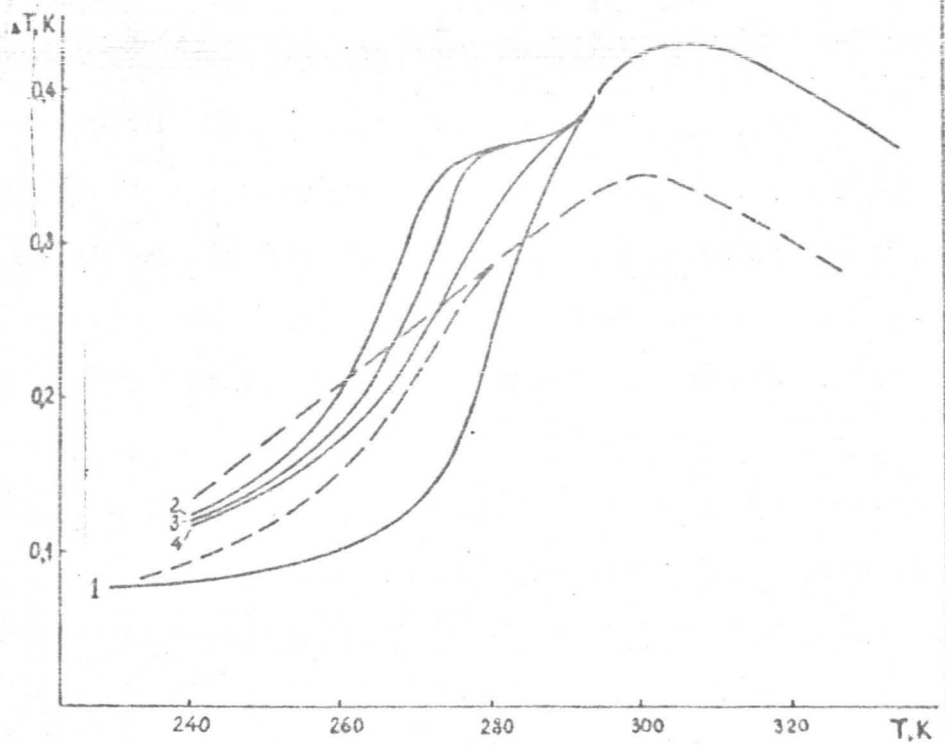


Рис. 4.35. Температурные зависимости ΔT для керамики ЦТСЛ состава 8/65/35 ($E_{\text{макс}}=20$ кВ/см) при различных значениях P , МПа: 2 - 0; 3 - 200; 4 - 400. Кривая (1) снята при изменении поля от $E_{\text{макс}}=20$ кВ/см до $E=0$ при $p \leq 400$ МПа. Прерывистой линией показана температурная зависимость ΔT при $P=800$ МПа.

низких температурах. В то же время при увеличении ГД при $T < T_t$ происходит уменьшение величины ΔT , полученной при изменении поля от $+E_{\text{макс}}$ до отрицательной величины E , соответствующей минимуму на кривой $\Delta T(E)$ (рис. 4.35). Такое поведение $\Delta T(T)$ при $T < T_t$ соответствует уменьшению провала на кривых $\Delta T(E)$, соответствующего переходу через промежуточное несегнетоэлектрическое состояние при реполяризации.

При $p > 4 \cdot 10^2$ МПа происходит существенное изменение зависимости $\Delta T(T)$ во всем интервале температур. В частности, наблюдается уменьшение $\Delta T(T)$ в области размытого максимума ϵ' , а также некоторое увеличение ΔT при $T < T_t$ (рис. 4.35). На кривых $\Delta T(E)$ происходит размытие скачкообразного участка, соответствующего ФП между сегнетоэлектрическим и несегнетоэлектрическим состоянием, а при $T < T_t$ значительное уменьшение провала $\Delta T(E)$ при $E < 0$, соответствующего реполяризации через промежуточную несегнетоэлектрическую фазу.

Такое поведение ЗКЭ в условиях высоких ГД качественно согласуется с поляризационными характеристиками. На рис. 4.36 представлены температурные зависимости максимальной и остаточной поляризации при разных величинах ГД. Кривая $P_{\text{макс}}(T)$ по мере увеличения ГД равномерно смещается в сторону малых поляризаций, при этом наклон кривой в исследованном интервале температур существенно не меняется. Температура T_t , при которой происходит скачок остаточной поляризации (рис. 4.36) при $p \leq 4 \cdot 10^2$ МПа не зависит от величины ГД и составляет $T_t = 280$ К, однако величина $P_{\text{ост}}$ уменьшается по мере увеличения ГД. При $p > 4 \cdot 10^2$ МПа начинает проявляться заметное размытие кривой $P_{\text{ост}}(T)$ в районе T_t , одновременно наблюдается уменьшение T_t . Следует указать, что

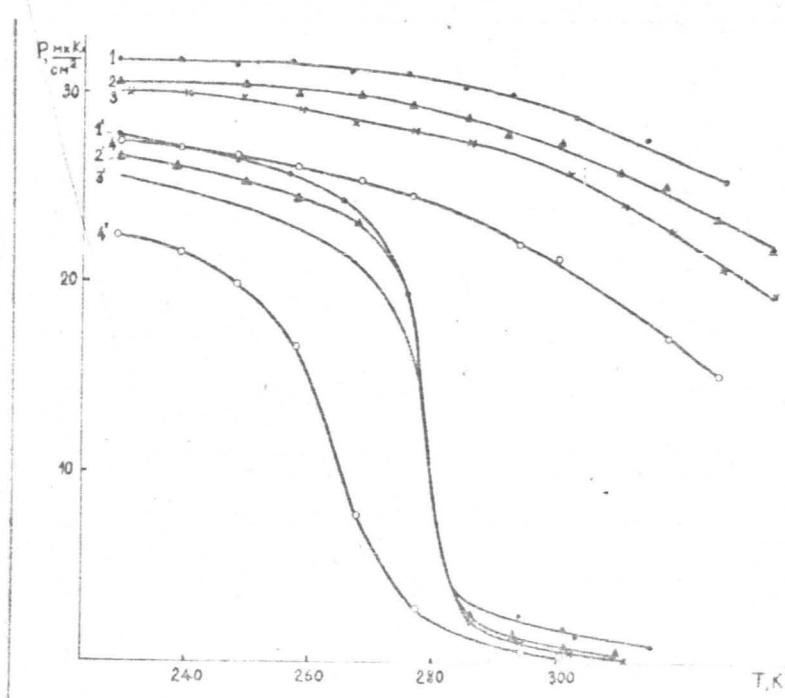


Рис. 4.36. Температурные зависимости P_{\max} (1, 2, 3, 4) при $E=20$ кВ/см и $P_{\text{ост}}$ (1', 2', 3', 4') для керамики ЦТСЛ состава 8/65/35 при различных значениях Γ_D , МПа
 1, 1' - 0; 2, 2' - 200; 3, 3' - 400; 4, 4' - 800.

такой характер изменения $T_f(p)$ существенно отличается от описанного в /106/.

Согласно обсужденному в разделе 4.3 механизму поляризации в неоднородном фазовом состоянии при $T > T_f$, величина ЭКЭ пропорциональна dp_c/dT (полярной компоненте этого состояния) и степени переориентации поляризации полярной компоненты в направлении электрического поля (4.8). В рамках таких представлений отсутствие зависимости величины ЭКЭ от ГД при $p \leq 4 \cdot 10^2$ МПа в пределах неоднородного фазового состояния указывает на устойчивость механизма переполаризации к воздействию ГД, при этом уменьшение $P_{\text{макс}}$ при увеличении ГД не отражается на величину ЭКЭ, если только оно не связано с уменьшением dp_c/dT . Отсутствие зависимости ЭКЭ от ГД ($p \leq 4 \cdot 10^2$ МПа) в пределах сегнетоэлектрической фазы, наблюдаемая при $T < T_f$ (кривая на рис. 4.35 снятая при изменении поля от $E_{\text{макс}}$ до 0) указывает на независящую от ГД величину dp_c/dT также при $T < T_f$. Напротив, глубина провала на кривых $\Delta T(E)$ при $T < T_f$, связанная с переходом вещества в промежуточное несегнетоэлектрическое состояние при переполаризации, пропорциональна величине скачка поляризации, поэтому подавление провала при увеличении ГД по крайней мере частично обусловлено уменьшением поляризации в сегнетоэлектрической фазе.

Существенное изменение $\Delta T(E, T)$ при $p > 4 \cdot 10^2$ МПа в области T_f отражает размытие индуцированного электрическим полем ФП в сегнетоэлектрическое состояние, имеющего место как при изменении поля, так и при изменении температуры. В таких условиях при любой температуре в области T_f происходит только частичный ФП, что приводит к уменьшению $\Delta T(T)$ по сравнению с $p \leq 4 \cdot 10^2$ МПа в непосредственной окрестности T_f , а также к увеличению $\Delta T(T)$ по срав-

нению с $p \leq 4 \cdot 10^2$ МПа в некотором интервале температур ниже T_t .

Таким образом исследования ЭКЭ в $(Pb_{0,33} Sr_{0,67}) TiO_3$ и керамике ЦТСЛ состава 8/65/35 обнаруживают различный характер поведения в условиях высоких ГД. В частности, характер изменения ЭКЭ в условиях высоких ГД в керамике $(Pb_{0,33} Sr_{0,67}) TiO_3$ согласуется с проведенными ранее исследованиями влияния ГД на диэлектрическую проницаемость в этом веществе. Показано, что в керамике ЦТСЛ состава 8/65/35 величина ЭКЭ не зависит от ГД при $P \leq 4 \cdot 10^2$ МПа (не учитывая вклад в величину ЭКЭ, обусловленную прохождением через промежуточную несегнетоэлектрическую фазу при неполяризации), что отражает отсутствие зависимости dP_c / dT от ГД как выше, так и ниже T_t .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные в диссертационной работе совместные исследования ЭКЭ и поляризационных характеристик ряда сегнетоэлектрических веществ со структурой перовскита позволили существенно расширить представления о поведении ЭКЭ в этом классе сегнетоэлектриков, а также выявить составы с большой величиной ЭКЭ ($\Delta T > 0,5\text{К}$) представляющие интерес при разработке охлаждающих устройств и преобразователей энергии на основе ЭКЭ.

Основные результаты работы сводятся к следующему.

1. На основе общих свойств адиабатически изолированной системы показано, что скачкообразное изменение температуры при изменении электрического поля определяется скачком энтропии индуцированного электрическим полем ФП первого рода и может достигать большие значения ($\Delta T > 0,5\text{К}$) по сравнению с "обычным" ЭКЭ, обусловленным температурной зависимостью поляризации.

2. Проведена оптимизация технологии изготовления керамики $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$, позволяющая получить составы с величиной ЭКЭ 2,6 К. Показано, что большая величина ЭКЭ в $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$ обусловлена изменением энтропии при ФП между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами. Получение сегнетоэлектрического состояния в $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$ во всем исследованном интервале температур ($293 \leq T \leq 450\text{К}$) возможно лишь при воздействии электрического поля $E > E_K$, где E_K - критическое поле, соответствующее ФП в сегнетоэлектрическое состояние из параэлектрического или антисегнетоэлектрического состояний.

3. Обнаружено своеобразное поведение ЭКЭ в веществах со структурой перовскита, проявляющееся как уменьшение температуры образца при увеличении электрического поля. Показано, что указанная особенность ЭКЭ определяется условиями $d\varepsilon/dT \gg 0$, $P_{\text{ост}} \approx 0$.

4. Обнаружена большая величина ЭКЭ ($\Delta T_{\text{макс}} \approx 1$ К) в $Pb(SC_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ и $Pb(SC_{0,5}Ta_{0,5})O_3$, отражающее сохранение существенной температурной зависимости поляризации при высоких воздействующих электрических полях.

5. Показано, что индуцированный электрическим полем ФП в сегнетоэлектрическое состояние при $T = 200 \pm 210$ К в $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ является ФП первого рода с энтропией перехода $\Delta S^{\text{ФП}} \approx 0,39 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³ · град.

6. Обнаружен одинаковый характер поведения ЭКЭ и поляризационных свойств в $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb_{0,917}La_{0,083}(Ti_{0,3}Zr_{0,7})O_3$, $(Pb_{0,96}Ba_{0,04})(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ и свойственных веществам с размытым ФП, в которых сегнетоэлектрическое состояние возникает только при воздействии электрического поля. Особенности ЭКЭ в этих веществах объясняются на основе представлений о неоднородном фазовом состоянии в области размытого ФП.

7. Впервые проведены исследования ЭКЭ в условиях высоких ГД (до 800 МПа). Обнаружено различное поведение ЭКЭ в $(Pb_{0,33}Sr_{0,67})TiO_3$ и $Pb_{0,92}La_{0,08}(Ti_{0,35}Zr_{0,65})O_3$, обусловленное различным механизмом поляризации в этих веществах.

Работа выполнена в институте физики твердого тела Латвийского Государственного университета им. П.Стучки.

Результаты, изложенные в диссертации докладывались на I-ой и 2-ой научных конференциях НИИ ФТТ ЛГУ им. П.Стучки, на

Уч. научном семинаре "Влияние высоких давлений на вещество" (Киев, 1982 г.), II Междуведомственном семинаре-выставке "Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики" (Рига, 1985 г.), X Всесоюзной конференции по сегнетоэлектричеству и применению сегнетоэлектриков в народном хозяйстве (Минск, 1982 г.), Всесоюзном семинаре по фазовым переходам в сегнетоэлектриках (Москва, 1984 г.), Всесоюзном научном семинаре "Керамические конденсаторные, сегнето- и пьезоэлектрические материалы (Рига, 1986 г.), международном семинаре по сегнетоэлектричеству (Финкен, ГДР, 1986 г.).

По теме диссертации опубликовано 8 работ и получено одно авторское свидетельство СССР.

Автор выражает глубокую признательность первому научному руководителю диссертационной работы, безвременно ушедшему из жизни, доктору физико-математических наук, профессору Валдемару Яновичу Фрицбергу, который был инициатором проведения отраженных в диссертационной работе исследований.

Автор также пользуется приятным долгом выразить благодарность научному руководителю диссертационной работы кандидату физико-математических наук Л.А.Шебанову за постоянную поддержку и ценные советы во время работы над диссертацией, а также всему коллективу Отдела физики сегнетоэлектриков НИИ ФТГ ЛГУ им.П.Стучки, творческую атмосферу и доброжелательность которого автор постоянно ощущал.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бродянский В.М., Синявский Ю.В. О возможности создания холодильных установок на основе электрокалорического эффекта. - Холодильная техника, 1982, № 7, с.24-29.
2. Drummond J.E., Fargo V., Briscoe M., Reed H. Demonstration of a High Power Density Electrocaloric Heat Engine. - Ferroelectrics, 1980, vol.27, p.213-218.
3. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, Л, 1971, 476 с.
4. Lawless W.N., Morrow A.J. Specific Heat and Electrocaloric Properties of a SrTiO_3 Ceramic at Low Temperatures. - Ferroelectrics, 1977, vol.15, p.159-165.
5. Lawless W.N. Specific Heat and Electrocaloric Properties of KTaO_3 at Low Temperatures. - Phys.Rev.B: Solid State, 1977, vol.16, N1, p.433-439.
6. Radebaugh R., Lawless W.N., Siegwarth J.D., Morrow A.J. Feasibility of Electrocaloric Refrigeration for the 4-15 K Temperature Range. - Cryogenics, 1979, vol.19, N4, p.187-202.
7. Olsen R.B., Butler W.F., Payne D.A., Tuttle B.A., Held P.C. Observation of Polarocaloric (Electrocaloric) Effect of 2°C in Lead Zirconate Modified with Sn^{4+} and Ti^{4+} . - Phys.Rev. Lett., 1980, vol.45, N 17, p.1436-1438.
8. Tuttle B.A., Payne D.A. The Effects of Microstructure on the Electrocaloric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr Sn Ti})\text{O}_3$ Ceramics. - Ferroelectrics, 1981, vol.37, p.603-606.

9. Thacher P.D. Electrocaloric Effects in Some Ferroelectric and Antiferroelectric $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ Compounds. - J.Appl.Phys., 1968, vol.39, Nr.4, p.1996-2002.
10. Карчевский А.И. Электрокалорический эффект в поликристаллическом титанате бария. - Физ.твёрдого тела, 1961, т.3, вып. 10, с.3092-3099.
11. Борман К.Я. Исследование электрокалорического эффекта в области фазового перехода сегнетоэлектрических твёрдых растворов со структурой перовскита. - В кн.: "Структура и свойства сегнетоэлектриков", Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1983, с.113-126.
12. Wiseman G.G., Kuebler J.K. Electrocaloric Effect in Ferroelectric Rochelle Salt. - Phys.Rev., 1963, vol.131, N 5, p.2023-2027.
13. Benepe J.W., Reese W. Electronic Studies of KH_2PO_4 . - Phys. Rev.B., 1971, vol.3, N 9, p.3032-3039.
14. Strukov B.A. Thermal Properties of TGS Single Crystals. - phys.status solidi, 1966, vol.14, p.K135-138.
15. Kobeko P., Kurtschatov J. Dielektrische Eigenschaften der Saigenettesalzkristalle. - Z.Phys., 1930, Bd.66, s.192-205.
16. Wiseman G.G. Electrocaloric Effect in Potassium Dihydrogen Phosphate. - IEEE Trans.El.Dev., 1969, vol.ED-16, Nr.6, p.588-593.
17. Lawless W.N. Thermodynamics of Electrocaloric Phenomena in KCl:OH . Paraelectric Cooling. - J.Phys.Chem.Sol., 1969, vol.30, p.1161-1172.
18. Биркс Э.Х. Некоторые термодинамические аспекты электрокалорического эффекта. В кн.: Фазовые переходы и сопутствующие им явления, Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1984, с.171-182.

19. Bhatta A.S., Newnham R.E. Primary and Secondary Pyroelectricity. - *phys.status sol.(a)*, 1980, vol.58, p.K19-K24.
20. Майнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., "Мир", 1981, 736 с.
21. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такерс Э.А., Олехнович Р.Я., Тункун Э.А. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. - *Учен.зап.Латв.ун-та*, 1974, т.189, с.5-46.
22. Кенциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1960, 72 с.
23. Okada K., Sugie H. Precise Measurements of the Landau-Devonshire Coefficients of KDP. - *Ferroelectrics*, 1977, vol. 17, p.325-327.
24. Reese 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.
25. Фрицберг В.Я., Гринвалд Г.Ж., Гаевский А.П. Исследование диэлектрической нелинейности в твердых растворах типа титаната бария при температурах выше точки Кюри. - *Учен. зап.Латв.ун-та*, 1974, т.189, с.47-98.
26. Matsuda T., Abe R. Nonlinear Dielectric Constants in Barium Titanate. - *J.Phys.Soc.Japan*, 1973, vol.34, No.2, p.418-422.
27. Kaischew R., Simon F. Some Thermal Properties of Condensed Helium. - *Nature*, 1934, vol.133, p.460.
28. Bernard M., Perrigot J., Richard M., Eyraud L. Anomalie de

- Chaleur Specificque au Vaisinage des Transitions Ferropara-
electriques. - J.Phys., Suppl., 1972, vol.33, N 4, C-2,
p.93-96.
29. Амин М., Струков Б.А. Влияние дейтерирования на теплоем-
кость кристаллов $NH_4H_2PO_4$ (ADP) - Физ.твёрдого тела, 1970,
т.12, вып.7, с.2035-2038.
30. Samara G.A. The Effects of Hydrostatic Pressure on Ferro-
electric Properties. - Advances High Press. Research, R.S.
Bradley Edit (Ac.Press., New York), 1969, p.155-239.
31. Shebanov L.A. X-Ray Temperature Study of Crystallographic
Characteristics of Barium Titanate. - phys.status sol.(a),
1981, vol.65, p.321-325.
32. Joho P. Prazisionsmessungen der Gitterkonstanten und der
Ausdehnungs koeffizienten von Bariumtitanat. - 2.I. Kristal-
lographie, 1964, Bd.120, Hf.4/5, p.329-338.
33. Umebayashi H., Frazer B.C., Shirane G. Effect of Hydro-
static Pressure on the Ferroelectric Curie Temperatures
of KH_2PO_4 and KD_2PO_4 . - Sol.State Commun., vol.5, N 8,
p.591-594.
34. Merz W.J. Double Hysteresis Loop of $BaTiO_3$ at the Curie
Point. - Phys.Rev., 1953, vol.91, N 3, p.513-517.
35. Hegenbarth E. Studies of the Electrocaloric Effect of Fer-
roelectric Ceramics at Low Temperatures. - Cryogenics,
1961, vol.1, N 4, p.242-243.
36. Hegenbarth E. Die Temperaturabhängigkeit des Elektrokalo-
rischen Effekts bei $SrTiO_3$. - Einkristallen. - Phys.status
solidi, 1965, vol.8, p.59-63.

37. Kikuchi A., Sawaguchi E. Electrocaloric Effect in SrTiO_3 .
- J.Phys.Soc.Japan, 1964, vol.19, p.1497-1498.
38. Струков Б.А., Тараскин С.А., Варикаш М.В. Тепловые и электрические свойства сегнетоэлектрического триглицинселената в окрестности точки Кюри. - Физ.твёрдого тела, 1968, т.10, вып.6, с.1836-1842.
39. Känzig W., Hart H.R., Roberts S. Paraelectricity and Ferroelectricity due to Hydroxyl Ions in Alkali Halides; Paraelectric Cooling. - Phys.Rev.Lett., 1964, vol.13, N 18, p.543-545.
40. Shepherd J., Feher G. Cooling by Adiabatic Depolarisation of OH^- Molecules in KCl. - Phys.Rev.Lett., 1965, vol.15, N 5, p.194-198.
41. Lombardo G., Pohl R.O. Electrocaloric Effect and a New Type of Impurity Mode. - Phys.Rev.Lett., 1965, vol.15, N 5, p.291-293.
42. Shepherd L.W. Electrocaloric Properties of OH^- Molecules in KCl. - J.Phys.Chem.Sol., 1967, vol.28, p.2027-2051.
43. Pohl R.O., Taylor V.L., Goubau W.M. Electrocaloric Effect in Doped Alkali Halides. - Phys.Rev., 1969, vol.178, N 3, p.1431-1436.
44. Lawless W.K., Corning N.Y. Paraelectric refrigeration method and apparatus. - Патент США, 1969, N 3, 436, 924.
45. Клейман И.А., Любимова Т.А., Рабинович А.З., Ройтберг М.В. О тепловых эффектах в метаниобате лития. - Кристаллография, 1973, т.18, вып.4, с.863-865.
46. Lawless W.K. Specific Heats of Paraelectrics, Ferroelectrics and Antiferroelectrics at Low Temperatures. - Phys. Rev.B: Solid State, 1976, vol.14, N1, p.134-143.

47. Lawless W.K. Recent Topics in Ferroelectric Properties at Low Temperatures. - *Ferroelectrics*, 1980, vol.24, p.327-335.
48. Henning I., Hegenbarth E. Specific Heat of SrTiO_3 in the Range 0.5 to 6 K. - *phys.status solidi (a)*, 1984, vol.83, N 1, p.K23-26.
49. Gonzalo J.A. Ferroelectric Dipole Waves. - *Ferroelectrics*, 1978, vol.20, N 3/4, p.I59-I61.
50. Муминов М.И., Оксенгендлер Б.Л., Скрипников Ю.С., Аширов Э.Г. О возможности феноменологического описания предельно разупорядоченных структур. - *Ж.техн.физики*, 1984, т.54, вып.5, с.957-958.
51. Hortal M., Vieira S., Villar R. The Specific Heat of BaTiO_3 at Low Temperatures. - *Ferroelectrics*, 1984, vol. 54, N 1-4, p.313-316.
52. Itchner D. Dielektrische Eigenschaften von Strontiumtitanat bei tiefen Temperaturen. - *Promotionsarbeit*, Nr. 3576, 1965, Zürich, 40 p.
53. Бузин И.М., Иванов И.В., Моисеев Н.Н., Чупраков В.Ф. Нелинейность и диэлектрические потери тантаната калия. - *Физ. твердого тела*, 1980, т.22, вып.7, с.2057-2062.
54. Lowndes R.P., Rastogi A. Stabilization of the Paraelectric Phase of KTaO_3 and SrTiO_3 by Strong Quartic Anharmonicity. - *J.Phys.C: Solid State Phys.*, 1973, vol.6, p.932-944.
55. Rytz D., Hächli U.P., Bils H. Dielectric Susceptibility in Quantum Ferroelectrics. - *Phys.Rev.B: Solid State*, 1980, vol.22, N 1, p.359-364.

56. Köchli U.F. Experimental Studies of Quantum Ferroelectrics. - *Ferroelectrics*, 1981, vol.35, p.17-30.
57. Barret J.H. Dielectric Constant in Perovskite Type Crystals. - *Phys.Rev.*, 1952, vol.86, p.118-120.
58. Bilz H., Bussmann A., Benedek G., Bütner H., Strauch D. Microscopic Model of Ferroelectric Soft Modes. - *Ferroelectrics*, 1980, vol.25, p.339-342.
59. Бузун И.М., Иванов И.В., Белокопытов Г.В. Диэлектрические свойства титаната стронция на СВЧ в интервале температур 4.2 - 78 К. - *Физ.твёрдого тела*, 1976, т.18, вып.5, с.1407-1409.
60. Бузун И.М., Чупраков В.Ф. Аномальная диэлектрическая нелинейность монокристаллического титаната стронция при низких температурах. - В кн.: *Физика и химия неорганических материалов*, М., 1981, 164 с.
61. Saifi M.A., Cross L.E. Dielectric Properties of Strontium Titanate at Low Temperatures. - *Phys.Rev.B: Solid State*, 1970, vol.2, No.3, p.677-684.
62. Богатко В.В., Веневцев Ю.Н. Диэлектрический гистерезис и фазовые переходы титаната стронция. - В кн.: *Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов. Тезисы II Всесоюзной конференции*, М, 1984, 487 с.
63. Radebaugh R., Lawless W.K., Siegwarth J.D., Morrow A.J. Electrocaloric Refrigeration at Cryogenic Temperatures. - *Ferroelectrics*, 1980, vol.27, p.205-211.
64. Чорний О.П., Панасюк М.Р., Корчук А.С., Драган О.П., Максимович Х.К., Шур Т.А. Исследование ионных термотокков в крис-

- таллах $SrCl_2-K$. - Изв. ВУЗ-ов, Физика, 1982, вып.9, с.80-83.
65. Корровитс В., Лийдя Т. К теории электрокалорического эффекта при низких температурах. - Изв. АН ЭССР, 1971, т.20, Физика. Математика, № 2, с.156-166.
66. Сочава Л.С., Толпаров Ю.Н., Ковалев Н.Н. Ориентирование внецентровых смещений парамагнитного иона электрическим полем. - Физ. твердого тела, 1975, т.17, № 1, с.217-226.
67. Compro V.V., Leal Ferrreira G.F. Dipolar Studies in CaF_2 with Ce^{3+} . - J.Phys.Chem.Sol., 1974, vol.35, p.905-910.
68. Vaw Vechten J.A. Dielectric Refrigerator Using Orientable Defect Dipoles. - Патент США, 1979, № 4, 136, 525.
69. Физическая акустика. Под ред. У.Мезона, т.3, часть Б, "Динамика решетки", М., 1968, 391 с.
70. Бродянский В.М., Синявский Ю.В., Подметухов Ю.В. Рефрижератор. - Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, авт.свид. № 840621, 1981.
71. Синявский Ю.В., Подметухов Ю.В. Рефрижератор. - Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, авт. свид. 853316, 1981.
72. Синявский Ю.В. Сегнетоэлектрическая холодильная установка. - Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, авт.свид. № 1044906, 1983.
73. Бродянский В.М., | , Фрицберг В.А., Синявский Ю.В., Пашков Н.Д., Бирке Э.Х. Криогенная установка. - Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки, авт.свид. № 1071697, 1984.

74. Drummond J.E. Dielectric thermal power Converter.- Патент США, 1980, № 4, 220, 906.
75. Tuttle B.A., Payne D.A., Mukherjee J.L. Ferroelectric Materials for Dielectric Power Conversion. - Ferroelectrics, 1980, vol.27, p.219-222.
76. Клейнман И.А., Калинина Т.А., Рахштадт Ю.А. Методика применения микрокалориметра Кальве для исследования малых тепловых и электрических эффектов в сегнетоэлектриках. - Труды ВНИИ хим.реактивов и особо чистых хим.веществ, 1978, № 40, с.100-104.
77. Поликристаллические сегнетоэлектрики. Под ред.В.Я.Фрицберга, Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1976, 121 с.
78. Биркс Э.Х., Фрицберг П.А. Методика исследования электрокалорического эффекта при высоких гидростатических давлениях. В кн.: Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках. Латв.государственный ун-тет, Рига, ЛГУ им.П. Стучки, 1984, с. 195-203.
79. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., 1976. 431 с.
80. Брандт Н.В., Кувшинников С.В., Минина Н.Я., Скупетров Е.П.. Способ повышения гидростатичности сжатия при низких температурах в бомбах фиксированного давления. - Приборы и техн. эксперимента, 1973, № 6, с.160-164.
81. Поландов И.Н., Крюков А.В., Калинин В.И. Модифицированная камера высокого давления. - Ж.физ.химии, 1975, т.49, № 7, с.1840-1841.
82. Фрицберг В.Я., Борман К.Я. Исследование спонтанной деформации и поляризации при фазовых переходах в сегнетоэлектри-

- ческих твердых растворах со структурой перовскита. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1974, с.99-149.
83. Шебанов Л.А. Рентгенографическое исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в твердых растворах $(Pb-Sr)TiO_3$. В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1975, с.145-156.
84. Гринвалд Г.Ж. Нелинейность диэлектрической поляризации сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. - Кан.дисс., 1970, Рига.
85. Шебанов Л.А. Рентгеноструктурное исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах системы $(Ba,Sr)TiO_3$. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1974, с.150-160.
86. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. "Мир", Москва, 1974, 288 с.
87. Биркс Э.Х., Борман К.Я., Шебанов Л.А. Электрокалорический эффект в керамике $Pb(Zr,Sn,Ti)O_3$ - В кн.: Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах, Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1985, с.167-178.
88. Stenger C.G.F., Burggraaf A.J. Order - Disorder Reactions in the Ferroelectric Perovskites $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ and $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$. - phys.status sol.(a), 1980, vol.61, p.275-285, p.653-664.
89. Штернберг А.Р., Бруверис И.Э., Кните М.Э. и др. Получение

и физические свойства прозрачной сегнетокерамики

$Pb(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. - В сб.: "Физика и химия твердого тела", 1978, М, 174 с.

90. Турик А.В., Шевченко М.Б., Куприянов М.Ф., Зайцев С.М. Диэлектрические свойства монокристаллов $Pb(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. - Физ. твердого тела, 1979, т.21, вып.8, с.2484-2487.
91. Groves P. Low Temperature Studies of Ferroelectric Lead Scandium Tantalate. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1985, vol.18, No.34, p.L1073-1078.
92. Setter N., Cross L.E. An Optical Study of the Ferroelectric Relaxators $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ and $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$. - Ferroelectrics, 1981, vol.37, p.551-554.
93. Kersten O., Rost A., Schmidt G., Sternberg A. Dielectric and Thermal Properties of $Pb(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ Ceramic. - Ferroelectrics Lett., 1984, vol.1, N 5/6, p.171-174.
94. Zhili C., Xi Y., Cross L.E. Reversible Pyroelectric Effect in $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ Ceramics Under DC Bias, - Ferroelectrics Lett., 1983, vol.44, N 9, p.271-276.
95. Бруверис И.Э., Антонова М.К., Штарцберг А.Р., Канцелико А.Э. Электрооптические и другие свойства прозрачной керамики $(Pb_{1-x}Ba_x)(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$. - В кн.: IX Всесоюзное совещание по сегнетоэлектричеству, тез.докл.Ростов на Дону, 1979, 258 с.
96. Либертс Г.В., Фрицберг В.И. Влияние упорядочения в параэлектрической фазе кислородно-октаэдрических сегнетоэлек-

- триков методом ГВГ.- В кн.: "Физические свойства сегнето-
электрических материалов", Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1981, с.78-89.
97. Либертс Г.В. Исследование кислородно-октаэдрических сегнето-
электриков вблизи фазового перехода методом генерации второй
оптической гармоники.- Канд.диссерт., 1982, Рига.
98. Liberts G.V. Optical Second Harmonic Generation in Lead-Mag-
nesium Niobate and Lead-Scandium Niobate Single Crystals.-
phys.status sol.(a), 1980, vol.61, p.K 43-K46.
99. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество.
Атомиздат, М., 1972, 248 с.
100. Land C.E., Thacher P.D. Ferroelectric Ceramic Electrooptic
Materials and Devices.- Proc.IEEE, 1969, vol.57, N 5, p.751-768.
101. Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я., Борман К.Я. и др. Комплексное
исследование особенностей структуры и фазовых переходов в
ЦТСЛ состава X/65/35.- В кн.: "Электрооптическая сегнетокера-
мика", Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1977, с.138-167.
102. Keve E.T., Bye K.L. Phase Identification and Domain Struc-
ture in PLZT Ceramics.- J.Appl.Phys., 1975, vol.43, N 2,
p. 810-818.
103. Keve E.T., Annis A.D. Studies of Phase Transitions and Pro-
perties of Some PLZT Ceramics.- Ferroelectrics, 1975, vol.5,
p.77-89.
104. Либертс Г.В., Кундзиньш М.А., Зауле В.А., Цируле И.Х., Ис-
следование прозрачной керамики ЦТСЛ методами нелинейной
оптики.- В кн.: "Получение, исследование и применение
прозрачной сегнетокерамики". Тез. докл. II Межведомствен-
ного семинара-выставки, Рига, 1985, 203 с.

- I05. Ищук В.М., Морозов Е.М. Фазовые превращения в цирконате-титанате свинца, легированном лантаном. - Физ. твердого тела, 1979, т.21, вып.7, с.1937-1942.
- I06. Галкин А.А., Ищук В.М., Морозов Е.М. Влияние гидростатических давлений на фазовые переходы в цирконате-титанате свинца-лантана. - Физ. твердого тела, 1981, т.23, вып.1, с.161-166.
- I07. Ищук В.М., Галкин А.А., Завадский Э.А., Морозов Е.М. Аномальное размытие фазовых переходов в цирконате-титанате свинца-лантана. - Физ. твердого тела, 1982, т.24, вып.12, с.3684-3688.
- I08. Wolters M., Burggraaf A.J. Relaxation Polarisation and Diffuse Phase Transitions of La-Substituted $Pb(Zr,Ti)O_3$ Ceramics. - Mat.Res.Bull., 1975, vol.10, p.417-424.
- I09. Kirillov V.V., Isupov V.A. Relaxation Polarisation of $Pb_{1/3}Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) - Ferroelectric with a Diffused Phase Transition. - Ferroelectrics, 1973, vol.5, p.3-9.
- II0. Сандомирский В.Б., Халилов Ш.С., Ченский Е.В. Аномальная фотоэдс в модели сильно легированного и компенсированного сегнетоэлектрика. - Физ. твердого тела, 1982, т.24, вып.11, с.3318-3326.
- III. Круминь А.Э. Прозрачная сегнетокерамика в качестве объекта физических исследований, оптические и электрические свойства. - В кн.: "Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках", Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1984, 206 с.
- II2. Stenger C.G.F., Burggraaf A.J. Study of the Phase Tran-

- sitions and Properties of Tetragonal $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ Ceramics. - III Transitions Induced by Electric Fields. - J.Phys.Chem.Sol., 1980, vol.41, p.31-41.
- II3. Schmidt G., Beige H., Borchhardt G., Cieminski J.V., Rossbach R. Some Special Properties of PLZT Ceramics. - Ferroelectrics, 1978, vol.22, p.683-684.
- II4. Шильников А.В., Донцова Л.И., Бурханов А.И., Надолинская Е.Г. Диэлектрические свойства прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ в диапазоне низких и инфранизких частот. - В кн.: "Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики". Тез.докл.II Межведомственного семинара-выставки, Рига, 1985, 203 с.
- II5. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики. - В кн.: "Электрооптическая сегнетокерамика". Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1977, с. 5-104.
- II6. Василевская А.С., Гродненский И.М., Сокин А.С. Фазовые переходы в сегнетоэлектрическом твердом растворе $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$. - Физ.твердого тела, 1976, т.18, вып.12, с.3714-3716.
- II7. Smolensky G.A. Physical Phenomena in Ferroelectrics with Diffused Phase Transition. - J.Phys.Soc.Japan, 1970, vol.28, Suppl., p.26-37.
- II8. Schmidt G., Arndt H., Borchhard G. et al. Induced Phase Transitions in Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition. - phys.status solidi(a), 1981, vol.63, p.501-510.
- II9. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Камзина Л.С., Кузнецова Л.А.

Индукцированные фазовые переходы в кристаллах магнониобата свинца. - Письма в журн. техн. физ., 1981, т.7, вып.2, с.90-93.

- I20. Xi Y., Zhili C., Cross L.E. Polarisation and depolarisation behaviour of hot pressed lead lanthanum zirconate titanate ceramics. - J.Appl.Phys., 1983, vol.54, No.6, p.3399-3403.
- I21. Shebanov L.A., Kapostin P.P., Zvirgzds J.A. The Structural Change of PMN in the Diffuse Phase Transition Region. - Ferroelectrics, 1984, vol.56, N 1/2, p.53-56.
- I22. Звиргзде Ю.В., Брант А.Э. Изменение структуры $Pb_3MgNb_2O_9$ в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода. - Изв.АН Латв.ССР, серия физ.и техн.наук, 1976, № 6, с.33-36.
- I23. Крайник Н.Н., Трепаков В.А. Интегральное рассеяние света в магнониобате свинца - сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом. - Физ.твердого тела, 1982, т.24, № II.
- I24. Коршунов О.Ю., Марковин П.А., Писарев Р.В. Преломление света в сегнетоэлектрике с размытым фазовым переходом $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. - Физ.твердого тела, 1983, т.25, вып.7, с.2134-2140.
- I25. Карамян А.А., Крайник Н.Н. Колебательный спектр кристалла $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. - Физ.твердого тела, 1973, т.15, № 8, с.2534-2537.
- I26. Смоленский Г.А., Прохорова С.Д., Синий И.Г., Чернышова Е.О. Мандельштам - Бриллюэновское рассеяние света в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом. - Изв.АН СССР, сер.физ., 1977, т.41, № 3, с.611-614.

- I27. Малков Б.А. Исследование магнитообатов свинца различного состава. - Изв.АН СССР, сер.физ., 1975, т.39, № 5, с.IIII-III3.
- I28. Burns G., Scott B.A. Index of Refraction in "Dirty" Displacive Ferroelectrics. - Solid State Commun., 1973, vol.13, No.3, p.423-426.
- I29. Van der Klink J.J., Rytz D., Sorsa F., Hochli U.T. Collective Effects in a Random-Site Electric Dipole System: $\text{KTaO}_3:\text{Li}$. - Phys.Rev.B: Solid State, 1983, vol.27, N 2, p.89-101.
- I30. Aksenov V.L., Bobeth M. Structural Glass in Solid Solutions with Competing Interactions. - phys.status.sol.(b), 1985, vol.128, p.K105-109.
- I31. Шебанов Л.А. Особенности образования дефектной структуры прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ. - В кн.: "Сегнетоэлектрические фазовые переходы", Рига, ЛГУ им.П.Стучки, 1978, с.73-93.
- I32. Фрицберг П.А. Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита в условиях высокого гидростатического давления. - Канд.дис., 1980, Рига.