



УЧЕННЫЕ  
ЗАПИСКИ

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ**

Министерство высшего и среднего специального образования  
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки

Проблемная лаборатория физики  
сегнето- и пьезоэлектриков

Ученые записки  
Латвийского государственного университета  
имени Петра Стучки  
том 235

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Под общей редакцией В.Я.Фрицберга

Латвийский государственный университет  
Рига 1975

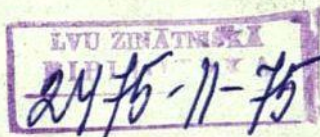
Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах. Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1975, т. 235. 195 с. Отв. редактор Фрицберг В. Я.

В сборнике опубликованы статьи, посвященные экспериментальным исследованиям особенностей сегнетоэлектрических фазовых переходов в объемных образцах и тонких слоях сегнетоэлектриков со структурой перовскита. Рассмотрены проблемы изменения структуры и нелинейности поляризации в окрестности температуры фазового перехода в твердых растворах. В двух работах приведены результаты исследования электрооптических и фотоэлектрических характеристик в области фазового перехода у прозрачной сегнетокерамики типа ЦТСЛ.

Табл. - 9, илл. - 48, библиогр. - 462.

© Латвийский государственный университет, 1975

Ф 20402-131v 75  
М 812(II)-75



## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник вошли работы научного направления, традиционного для исследований, проводимых в Проблемной лаборатории физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков (ПФСП) Латвийского госуниверситета им. П. Стучки. Это, в первую очередь, работы, связанные с проблемами фазовых переходов в сегнетоэлектриках со структурой перовскита.

В работе В.Я. Фрицберга, которой открывается сборник, рассмотрен механизм тетрагонально-кубического фазового перехода, характерный для веществ типа титаната бария. Используются представления о фазовых флуктуациях, возникающих в условиях фазового перехода типа смещения.

В работах А.Я. Брока, Э.А. Тункуна, Л.А. Шебанова, А.П. Гаевскиса, Г.Ж. Гринвалда и Э.Б. Заянчковского рассмотрены частные, но весьма существенные вопросы, связанные с процессами, которые имеют место при подходе к сегнетоэлектрическому фазовому переходу со стороны более высоких или более низких температур. Рассмотрение проведено на примере большого количества различных сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита. Работу Ю.Я. Томашпольского, которая выполнена в ФХИ им. Л.Я. Карпова и имеет, в основном, обзорный характер, с указанным выше направлением роднит то, что одним из центральных вопросов этой работы является проблема фазовых переходов в тонких слоях сегнетоэлектриков.

С проблемами электрооптики сегнетоэлектрических твердых растворов связана работа А.Э. Круминя, А.Р. Штернберга и А.А. Спрогиса, в которой, в частности, рассмотрена температурная зависимость ширины запрещенной зоны в области фазового перехода в прозрачной сегнетокерамике на основе цирконата-титаната свинца. В сборник включена

также работа А.Э.Крумина, выполненная им во время его стажировки в Карловском Университете в г.Праге в соавторстве с М.Э.Ваначеком, и посвященная изучению температурной зависимости фотопроводимости вышеуказанного вещества в широком интервале температур, включающим область фазового перехода.

5-5-1-15

## ОСОБЕННОСТИ ЯВЛЕНИЙ В ОБЛАСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА У КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

### § I. Общие замечания о проблемах, возникающих при исследовании фазовых переходов типа смещения

Одновременно со стремительно возрастающим количеством работ, посвященных проблеме фазовых переходов (ФП), становится все более ясным, что эта проблема является одной из наиболее трудных в физике конденсированного состояния и еще весьма далека от своего окончательного решения. Сказанное полностью относится к сегнетоэлектрическим ФП в веществах со структурой перовскита /1,2/.

Фазовые переходы в веществах со структурой перовскита  $ABO_3$  принадлежат к фазовым переходам типа смещения. Подразумевается, что вследствие перехода происходит лишь небольшое изменение равновесных положений структурных элементов кристаллической решетки, и именно этим фазовые переходы типа смещения отличаются от, так называемых, реконструктивных фазовых переходов /3/. Высказывалось мнение, что фазовые переходы в  $BaTiO_3$  и  $KNbO_3$  можно было бы при учете некоторых дополнительных соображений отнести также и к типу порядок-беспорядок, но такой подход пока не получил общего признания (более подробно см. в /2/).

В течение последних лет принято рассматривать ФП типа смещения как результат неустойчивости кристаллической решетки по отношению к определенному виду колебаний /4-6/. В связи с этим широко исследуются температурные и дисперсионные зависимости, так называемой, "мягкой" моды (см., например, обзоры /7,8/). Актуальными все же остаются вопросы о микроскопических причинах наблюдаемой неустойчивости, выражающейся, как известно, в постепенном уменьшении частоты колебаний мягкой моды при понижении температуры. Нет достаточной ясности также в том, как протекает "вмерзание" соответствующих смещений структурных единиц кристаллической решетки в процессе ФП.

С позиций теории динамики решетки механизм ФП типа смещения трактуется как "конденсация" мягкой моды: по мере приближения к температуре ФП (сверху) увеличивается амплитуда активного нормального колебания, и, в конечном счете, происходит застывание искаженной структуры при  $T=T_c$ . Максимальное смещение при ФП испытывают именно те атомы, которые принимают наиболее активное участие в колебании, индуцирующем ФП. Так, например, отличающиеся по характеру и величине искажения структуры в  $BaTiO_3$  и  $PbTiO_3$  при кубически-тетрагональном ФП соответствуют различным по величине вкладу координат симметрии нормального колебания  $\Gamma_{15}(000)$ :

$S_1$  - моды Слейтера и  $S_2$  - моды Ласти /17,18/. Есть основание полагать, что у  $BaTiO_3$  главный вклад дает  $S_1$  (колебания иона В по отношению к кислородному октаэдру), а у  $PbTiO_3$  -  $S_2$  (колебания всего октаэдра  $BO_6$  как целого по отношению к ионам А). Эти отличия, очевидно, определяются деталями межатомных взаимодействий. Факт частичного изменения механизма спонтанной поляризации при замене ионов бария на ионы свинца в твердых растворах подтверждается также некоторыми аномалиями концентрационных зависимостей параметров, обнаруженных нами в системе  $(Ba,Pb)TiO_3$  /19/.

При изучении явлений, связанных с фазовыми переходами важно различать две стороны проблемы: 1) причины возникновения перехода и 2) особенности самого процесса (механизма) перехода.

С феноменологической точки зрения причина возникновения фазового перехода ясна: если в определенных условиях возможное изменение структуры ведет к уменьшению свободной энергии системы, то при достижении этих условий более стабильное состояние должно прийти на смену менее стабильному.

Намного сложнее обстоит дело с формулировкой микроскопических причин возникновения перехода, которые, естественно, зависят от индивидуальных особенностей вещества. Указанной проблеме особое внимание уделяется в работах Кристофеля и Консина, где такая причина усматривается в особенностях межзонного электрон-фононного взаимодействия у некоторых веществ /9-II/. В самом общем плане эти идеи рассмат-

риваются в работах /9, 12-14/ в связи с явлениями, возникающими при кооперативном псевдо-эффекте Яна-Геллера. В сегнетоэлектриках типа  $BaTiO_3$  электрон-фононное взаимодействие выполняет роль ведущего взаимодействия, приводя к неустойчивости решетки в условиях значительной компенсации сил близко- и дальнего действия /15/. В рамках настоящей работы уместно подчеркнуть, что такая трактовка микропроцессов спонтанной поляризации позволяет создать надежду, основу для развития теории сегнетоэлектрических твердых растворов /16/.

При исследовании фазового перехода как п р о ц е с - с а для полной ясности постановки вопроса, в свою очередь, следует различать два этапа: 1) процесс постепенного приближения к критическому состоянию при плавном изменении температуры (давления) и 2) процесс перестройки структуры в критической области перехода. Фактически исследование каждого этапа представляет собой самостоятельную задачу.

Обычная феноменологическая теория и существующие микроскопические теории по сути дела рассматривают только первую задачу и здесь, безусловно, можно отметить определенные успехи (см., например, /20/). Что касается второй задачи, то здесь результаты пока что весьма скромны и можно лишь говорить о нащупывании подходов к решению проблемы (см., обзор в /21/). Показательно, что перенесение понятий и методов из области первой задачи в область второй (например, переход от нормального колебания к "задемпфированному" и дальше к "переторможенному") только усложняет ситуацию, как это видно на примере попыток интерпретации эффектов рассеяния нейтронов критическими флуктуациями в  $BaTiO_3$  /22/. В результате вполне обосновано возникает вопрос о правомерности представлений о малом ангармонизме колебаний в непосредственной близости ФП /38/. Очевидно, в последнем случае необходим свой, специфический, комплекс понятий, а также соответствующий математический подход, адекватный новой существенно отличной физической картине.

В подтверждение высказанных выше общих соображений приведем некоторые характерные экспериментальные факты,

указывающие на сосуществование и "взаимопроникновение" смежных структур в температурной области ФП.

Сравнительно недавно группа французских исследователей (Гинье, Ламбер, Денуайе, Кома и др.) провела большое исследование распределения интенсивностей диффузного рассеяния рентгеновских лучей по точкам обратной решетки в различных фазах у ряда перовскитных соединений, в том числе у сегнетоэлектриков  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$  /23,24,60/. Установлено, что во всех фазах существуют области флуктуаций, где взаимно скоррелированы смещения структурных единиц. Ближний порядок (включая анизотропию) полностью сохраняется, в то время как дальний порядок оказывается нарушенным. Последнее придает определенную индивидуальность группам атомов (ячеек), выделяя отдельные скоррелированные комплексы. Сильной анизотропии диффузного рассеяния соответствует анизотропия корреляции смещения на малых расстояниях. Смещения атомов скоррелированы вдоль направлений  $[100]$  и образуют цепи, длина которых порядка 50 до 100 Å, что соответствует 12-25 элементарным ячейкам. Обнаружена особо важная роль ионов кислорода в установлении линейной корреляции вдоль цепочек O-B-O.

Характерно, что кубическая фаза оказывается самой "неупорядоченной". Флуктуационное искажение структуры наблюдается здесь при температурах на  $70^\circ$  и больше превышающих  $T_c$ , хотя необходимо отметить, что при повышении температуры длина коррелирующих цепочек заметно уменьшается.

В работе /25/ исследовался дифракционный профиль рефлексов от монокристаллов  $\text{BaTiO}_3$  на трехкристалльном рентгеновском спектрометре с шириной линии  $\Delta\lambda = 16 \cdot 10^{-5}$  Å. При температуре  $T = T_c + 22^\circ$  на фоне кубической структуры отчетливо наблюдались следы тетрагонального искажения.

Критические явления при тетрагонально-кубическом ФП в тщательно отобранных монокристаллах  $\text{BaTiO}_3$  наблюдал Кенциг /26/ в интервале температур  $\Delta T \approx 1^\circ$ . В этой области выявляются резкие аномалии отражения рентгеновских лучей: кристалл оказывается разбитым на мелкие области когерентного рассеяния (линейные размеры областей порядка  $10^{-6}$  +

$\pm 10^{-5}$  см), в которых скачкообразно флуктуирует состояние между спонтанно поляризованным и неполяризованным.

При исследовании эффектов комбинационного рассеяния в  $\text{BaTiO}_3$  при температурах выше  $T_c$  наблюдаются линии, запрещенные правилами отбора для кубической решетки /27,28/; аналогичное явление установлено для  $\text{SrTiO}_3$  при комнатных и более высоких температурах /29-31/. Примечательно также, что в широкой области температур (вплоть до  $T_c + 50^\circ\text{C}$ ) зафиксирована генерация второй оптической гармоники в кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  /32/, что также свидетельствует о нарушении правил отбора. В работах Уэмпла и др. температурное поведение края собственного поглощения /33/ и показателя преломления /34/ в  $\text{BaTiO}_3$  при  $T=150^\circ\text{C}$  и ниже (т.е. ближе к ФП), а также некоторые особенности процесса переноса заряда /35/ и упруго-оптических свойств /36/ успешно объясняются образованием флуктуационно возникающих "кластеров" с отличной от нуля поляризацией в кубической фазе.

Отметим также, что в наших опытах установлено возбуждение пьезорезонанса в неполярной кубической (центросимметричной) фазе у предварительно не поляризованных образцов и своеобразное удвоение резонансного спектра в области ФП на образцах керамического  $\text{BaTiO}_3$  и твердых растворов на его основе /37/.

Следует заметить, что почти все указанные выше экспериментальные методы не позволяют однозначно определить, являются ли установленные флуктуационные нарушения основной структуры статистическими или динамическими. В частности, это относится и к рентгеноструктурному анализу, который дает статистическую картину, усредненную во времени, и, соответственно, не может быть использован для определения времени жизни интересующих нас флуктуаций. Такой возможностью, однако, обладает методика, основанная на исследовании рассеяния медленных нейтронов, при помощи которой установлено, что, например, в  $\text{BaTiO}_3$  флуктуации вблизи  $T_c$  носят критический характер и имеют время релаксации  $\tau > 5 \cdot 10^{-11}$  секунд /22/. Таким образом подтверждается динамический характер флуктуаций. Дополни-

тельные подтверждения этого дают исследования диэлектрической проницаемости в области сверхвысоких частот /38, 57/.

Подытоживая приведенные данные, с достаточной уверенностью можно сказать, что с приближением к ФП усиливаются симптомы, указывающие на структурные флуктуации, которые можно интерпретировать как частичное динамическое разупорядочение основной структуры. Непосредственно в области ФП наблюдаются флуктуации, носящие критический характер.

Попутно отметим, что эффекты, аналогичные рассмотренным нами в перовскитах, наблюдаются весьма отчетливо также на кристаллах кварца /39,40,41,54-56/.

Приступая к обсуждению вышеизложенного, отметим, что ограниченность классических представлений о "точечном" характере ФП в твердом теле осознана уже давно /6,42,43/, но создание соответствующей теории наталкивается на некоторые трудности, связанные, например, с учетом корреляций при флуктуационных смещениях структурных единиц, с описанием сложной кинетики перестройки структуры и др. Некоторое влияние, видимо, имело и то обстоятельство, что, многие исследователи, буквально придерживаясь определения Ландау, данного им в 1938 г. /44/, слишком узко (в чисто статическом аспекте) трактовали понятие ФП, как **Т о ч к и**, где скачкообразно изменяется симметрия кристалла. Характерно, что современная теория симметрии кристаллической структуры подходит к проблеме ФП с гораздо более общих позиций. Так, в монографии Шубникова и Копчика /45/ указывается, что в реальном кристалле частицы, находясь в колебательном движении, смещаются из своих положений равновесия, благодаря чему, симметрия системы в каждый данный момент описывается какой-либо одной из подгрупп исходной пространственной группы кристалла, которая представляет собой стационарную (усредненную во времени) симметрию. При некотором значении свободной энергии изменение колебательной структуры может привести к изменению

стационарной симметрии системы. Этот процесс и следует трактовать как ФП.

В указанном отношении несомненный интерес представляют работы /46,75/, в которых рассмотрена, так называемая, статистическая модель неупорядоченных решеток, основанная в методически-расчетном плане на некоторых идеях Бете /47/ и Пайерлса /48/. Для сегнетоэлектриков со структурой перовскита результаты этой работы допускают качественное, а в некоторых случаях и количественное сравнение с экспериментальными данными. В рамках этой работы, носящей, в основном, феноменологический характер, получают удовлетворительное объяснение многочисленные "аномалии", наблюдаемые у этих веществ вблизи ФП. Однако, в указанной работе не ставится вопрос о ширине критической области и мере "размытия" ФП, что, однако, актуально, коль скоро ФП рассматривается не как "точечное" явление, а как процесс, протекающий в конечном интервале температур.

Автором настоящей работы в 1961 г. был предложен подход к описанию явлений, происходящих в области ФП у сегнетоэлектриков типа  $BaTiO_3$  /49/, основанный на общих идеях Френкеля о фазовых флуктуациях /50/. Дальнейшее развитие этот подход получил в работах /51-53/. В рамках настоящей работы нам казалось целесообразным рассмотреть предложенную выше модель в более усовершенствованном и общем виде. В §3 будет показано, что наряду с простотой и наглядностью она позволяет однозначно выделить область фазовых флуктуаций, а также ввести меру размытия реального ФП, что при исследовании систем сегнетоэлектрических твердых растворов важно для определения изменений характера фазовых переходов.

§2. Спытн по рентгеноструктурному анализу в области кубически-тетрагонального фазового перехода  $BaTiO_3$

Первые данные, показавшие всю сложность механизма кубически-тетрагонального ФП в  $BaTiO_3$ , были получены Кенцигом на основе рентгеноструктурных измерений /26/. Спытн проводились при помощи уникального дифрактометра на тонких (около 100 мми) с-доменных пластинках, свободных от двойников и механических напряжений, а также обладающих минимальной мозаичностью строения. Температурный гистерезис ФП варьировал в различных образцах в пределах 1-2°. Скорость нагрева составляла в области ФП около 1° в час; температура измерялась с точностью 0,01°. Основные интересующие нас результаты сводятся к следующему.

Изучение температурных зависимостей интегральной отражательной способности рефлексов типа (0k0) показывает, что в процессе ФП кристалл разбивается на многочисленные микроскопические области когерентного рассеяния. Об этом свидетельствует резкое уменьшение первичной экстинкции. Границы линейных размеров этих областей могут быть оценены: верхняя граница -  $10^{-5}$  см (с помощью методов, используемых при определении мозаичности структуры); нижняя граница -  $10^{-6}$  см (по уширению дифракционных максимумов). Изучение температурных зависимостей интенсивности отражательной способности рефлексов типа (00l) показывает, что температурному интервалу "разбиения" на микрообласти сопутствует температурный интервал, где наблюдается дополнительное рассеяние, которое может быть связано с увеличением среднеквадратических смещений структурных единиц кристалла.

Внутри температурного интервала "разбиения" одновременно наблюдаются рефлексы тетрагональной и кубической структуры. Поэтому следует полагать, что микрообласти обладают различной структурой и переход из одного состояния в другое происходит скачкообразно.

Спытн Кенцига на  $BaTiO_3$  были воспроизведены по

просьбе автора настоящей работы его сотрудниками Звирезде и Кручаном /74/ с использованием более современной установки для рентгеноструктурного анализа (ДРОН-0,5) и термостата, обеспечивающего термостабилизацию не хуже  $0,005^{\circ}\text{C}$  и измерение температуры с точностью до  $0,001^{\circ}\text{C}$ . Измерения проводились на конокристаллах, любезно предоставленных г-ном М.Л.Шолохович. Полученные данные полностью подтвердили основные результаты Кенцига.

Оказалось, что последовательность отдельных этапов процесса ФП, описанного Кенцигом, наиболее наглядно можно проследить по температурной зависимости нечетного рефлекса типа  $(00l)$  с достаточно высоким порядком  $l = 11$  (рис.1).

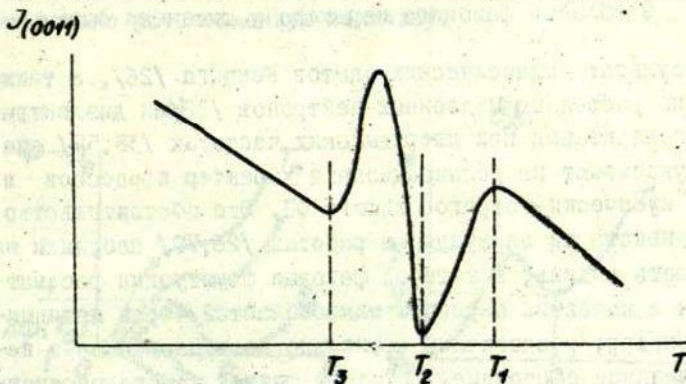


Рис.1. Схематическое изображение температурной зависимости интегральной интенсивности нечетного рефлекса  $(00l)$  высокого порядка по данным / 26, 74 / :

- $(T_1 - T_2)$  - интервал "критических" колебаний;
- $(T_2 - T_3)$  - интервал разбиения на микрообласти.

Общий ход температурной зависимости интегральной отражательной способности вне пределов области ФП определяется некогерентным рассеянием на обычных тепловых колебаниях

кристаллической решетки. В интервале температур  $T_1+T_2$ , шириной около  $0,1^\circ$ , происходит спад интенсивности, связываемый с усиленными колебаниями структурных единиц и появлением рассеяния, носящего черты критического. В интервале  $T_2+T_3$  (также шириной около  $0,1^\circ$ ) наблюдается резкое возрастание интенсивности (уменьшение экстинкции), проходящее через максимум. В этом интервале четко выявляется сосуществование двух структур, и по мере снижения температуры относительная концентрация фаз постепенно изменяется (в районе максимума  $J$  концентрации кубической и тетрагональной фаз можно считать равными).

### §3. Релаксационная модель перестройки структуры в области фазового перехода у титаната бария

Результаты классических опытов Кендига /26/, а также опытов по рассеянию медленных нейтронов /22/ и диэлектрической поляризации при сверхвысоких частотах /38,57/ на  $BaTiO_3$  указывают на релаксационный характер процессов в области кубически-тетрагонального ФП. Это обстоятельство и также некоторые замечания в работах /26,70/ побудили нас исследовать модель, в которой фазовые флуктуации рассматриваются в качестве перехода микрообластей через потенциальный барьер, разделяющий спонтанно поляризованное и неполяризованное состояние. Исходной точкой такого рассмотрения может служить обычное разложение по степеням поляризации термодинамического потенциала, фигурирующего в феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира.

Запишем разложение потенциала для случая спонтанной поляризации вдоль направления  $[001]$  (тетрагональная фаза) в форме Девоншира /58/.

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{\alpha}{2} p^2 + \frac{\beta_1}{4} p^4 + \frac{\gamma_1}{6} p^6, \quad (1)$$

где коэффициенты разложения вблизи ФП обладают свойствами

$$\alpha = \alpha_w (T - T_0); \quad \beta_1 < 0; \quad \gamma_1 > 0. \quad (2)$$

Для дальнейшего важно, что выражение (I) описывает ФП первого рода, при котором спонтанная поляризация изменяется скачком. Геометрическая интерпретация выражения (I) может быть представлена в виде семейства кривых разности  $\Phi(P) - \Phi_0 = \Delta\Phi$  для различных значений параметра  $T$  (рис. 2а). Как видно, общая картина перехода из тетрагональной фазы в кубическую и обратно характеризуется наличием температурного гистерезиса: скачок из полярного состояния в неполярное при  $T_H$  и из неполярного в полярное при  $T_0$ . Величина этого гистерезиса может быть определена теоретически, если известны коэффициенты  $\alpha_N$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_1$ . Для  $\text{BaTiO}_3$  теория дает гистерезис  $T_H - T_0 = 16,3^\circ / 59$ , что, однако, более чем в 8 раз - превосходит экспериментально установленную величину.

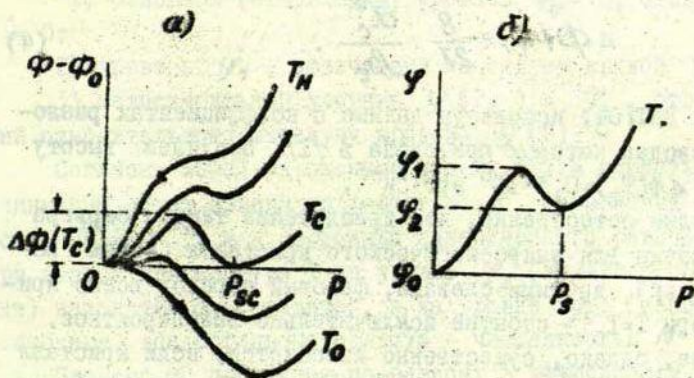


Рис. 2. Зависимость термодинамического потенциала от поляризации в области фазового перехода:  
 а) плотность термодинамического потенциала при различных температурах для  $\text{BaTiO}_3$  /59/;  
 б) термодинамический потенциал для элементарной области при температуре  $T$ , где  $T_H > T > T_C$ .

Одно из возможных объяснений такого противоречия может заключаться в том, что ФП происходит не при  $T=T_H$  или, соответственно,  $T=T_0$ , когда величина потенциального барьера, разделяющего состояния  $P=P_0$  и  $P=0$  равна нулю, а путем преодоления потенциального барьера отличного от нуля и зависящего от температуры (см. рис. 2а).

Высоту этого барьера, например, для температуры  $T_c$  легко определить, если известны значения коэффициентов разложения (I) при этой температуре

$$\alpha_c = \alpha_w(T_c - T_0); \beta_c = \beta_1(T_c); \gamma_c = \gamma_1(T). \quad (3)$$

Действительно, решение несложной задачи на нахождение минимума и максимума для выражения типа (I) приводит нас к результату

$$\Delta \varphi(T_c) = -\frac{8}{27} \frac{\alpha_c^2}{\beta_c}. \quad (4)$$

Для  $BaTiO_3$ , используя данные о коэффициентах разложения, сводка которых приведена в /1/, получаем высоту барьера  $\Delta \varphi(T_c) = 0,3 \cdot 10^6$  эрг·см<sup>-3</sup>.

Бполне естественно, что преодоление такого барьера путем скачка для макроскопического кристалла (объем порядка 1 см<sup>3</sup>), другими словами, фазовый переход всего кристалла при  $T=T_c$  - событие исключительно маловероятное. Положение, однако, существенно изменяется, если кристалл вблизи ФП разбивается на достаточно мелкие области (имеющие линейные размеры порядка  $10^{-6}$  см), для которых средняя энергия тепловых флуктуаций сравнима с высотой потенциального барьера, отнесенной к данной микрообласти. Свойства аддитивности потенциала позволяют записать высоту соответствующего барьера в форме

$$\Delta \varphi = V_{30} \Delta \varphi, \quad (5)$$

где  $V_{30}$  - объем микрообласти, которую мы впредь будем называть "элементарной". Вероятность преодоления энерге-

тического барьера в данном случае, исходя из общих положений статистической физики, пропорциональна величине  $\exp\left(-\frac{\Delta\varphi}{kT}\right)$  и, учитывая (4) и (5), как будет показано ниже, уже является достаточно большой величиной.

Далее мы введем некоторое упрощение, заключающееся в том, что предположим  $V_{30} = \text{const}$ , т.е. будем считать, что возникающие путем флуктуации области новой структуры имеют одинаковый объем и этот объем не зависит от температуры.

Из семейства кривых  $\varphi(T, P)$ , описывающих потенциал для микрообласти с объемом  $V_{30}$ , выберем кривую для температуры  $T$ , соответствующей условию  $T_H > T > T_C$ . Для дальнейшего анализа будут важны три уровня энергии, показанные на рис.26:

1) основной (стабильный) уровень  $\varphi_0 = 0$ , отвечающий  $P = 0$ ;

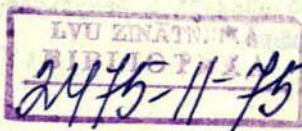
2) уровень  $\varphi_1$ , отвечающий максимуму кривой  $\varphi(r)$ ;

3) метастабильный уровень  $\varphi(P_S) = \varphi_2$ , отвечающий относительному минимуму кривой  $\varphi(P)$ .

Согласно нашей упрощенной модели будем считать, что единичный объем кристалла разбит на  $N$  одинаковых областей ( $N = V_{30}^{-1}$ ) и в состоянии динамического равновесия при данной температуре  $T$  на уровне  $\varphi_2$  (полярное состояние) находятся  $n_n$  областей, а на уровне  $\varphi_0$  (неполярное состояние) все остальные области - численностью  $N - n_n$ .

Процесс ФП протекает по-разному в зависимости от того, проходит ли он при охлаждении или нагретом кристалле.

Исходным состоянием при охлаждении можно считать температуру  $T_H$ , когда на уровне  $\varphi_0$  находятся все  $N$  областей. В процессе охлаждения перебросы через барьер идут преимущественно с уровня  $\varphi_0$  на уровень  $\varphi_2$ . Число прямых перебросов ( $\varphi_0 \rightarrow \varphi_2$ ), осуществляемых в течении  $I$  сек при  $T < T_H$ , определяется высотой барьера  $\varphi_1 - \varphi_0$ , и, согласно [61], дается выражением



$$(N - n_n) \nu \exp\left(-\frac{\varphi_1 - \varphi_0}{kT}\right). \quad (6)$$

Число обратных перебросов ( $\varphi_2 \rightarrow \varphi_0$ ), соответственно, равно

$$n_n \nu \exp\left(-\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{kT}\right), \quad (7)$$

где  $n_n = n_n(t)$  - концентрация полярных областей на уровне  $\varphi_2$  в момент времени  $t$ ;  $\nu$  - частота нормального колебания, индуцирующего ФП.

Результирующая интенсивность потока перебросов

$\frac{dn_n(t)}{dt}$  определяется разностью выражений (6) и (7):

$$\begin{aligned} \frac{dn_n(t)}{dt} &= (N - n_n) \nu \exp\left(-\frac{\varphi_1 - \varphi_0}{kT}\right) - n_n \nu \exp\left(-\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{kT}\right) = \\ &= \nu \exp\left(-\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{kT}\right) \left[ (N - n_n) \exp\left(-\frac{\varphi_2 - \varphi_0}{kT}\right) - n_n \right] \quad (8) \end{aligned}$$

Выражение (8) - типичное дифференциальное уравнение релаксационного процесса, поэтому множитель перед квадратными скобками имеет смысл обратного времени релаксации полярной области и для времени релаксации (времени жизни) последней имеем выражение

$$\tau_n = \nu^{-1} \exp\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{kT} \quad (9)$$

где  $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$  может быть выражено в форме (5). Ввиду того, что высота сарьера  $\Delta\varphi$  сильно зависит от температуры, следует, что и время релаксации  $\tau_n$  должно резко зависеть от температуры.

При динамическом равновесии ( $\frac{dn(t)}{dt} = 0$ ), которое должно возникнуть в результате термостатирования ( $T = \text{const}$ ) из (8) имеем

$$\frac{n_n}{N-n_n} = \exp\left(-\frac{\varphi_2 - \varphi_0}{kT}\right). \quad (10)$$

Выражение (10) дает отношение концентраций (числа в единице объема) полярных и неполярных областей в равновесных условиях при некоторой постоянной температуре. После несложных преобразований из (10) следует выражение

$$\frac{n_n}{N} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_0}{kT}\right)}, \quad (11)$$

при помощи которого записывается относительная концентрация (доля) полярных областей в данном объеме.

Отношение (10), также как и (11), является функцией температуры и определяется разностью энергий стабильного и метастабильного уровней  $\varphi_2$  и  $\varphi_0$ . Основной физической смысл выражений (10) и (11) заключается в том, что они оба описывают явление сосуществования областей различных структур в интервале температур  $T_H + T_0$ .

Аналогичное рассмотрение можно провести для ФП, осуществляемого в процессе нагревания. Исходным в данном случае принимается уровень  $\varphi_2$ , на котором при температуре  $T_0$  находятся все  $N$  областей. Легко показать, что время релаксации элементарной области неполярной структуры  $\tau_H$  определяется высотой барьера  $\varphi_1 - \varphi_0$  и, следовательно,

$$\tau_H = \nu^{-1} \exp\left(\frac{\varphi_1 - \varphi_0}{kT}\right). \quad (12)$$

Соответственно, вместо (10) имеем выражение

$$\frac{n_H}{N-n_H} = \exp\left(\frac{\varphi_2 - \varphi_0}{kT}\right), \quad (13)$$

и вместо (11)

$$\frac{n_H}{N} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\varphi_2 - \varphi_0}{kT}\right)}, \quad (14)$$

которое в данном случае представляет долю неполярных областей в рассматриваемом объеме.

Важно отметить, что как отношение (II), так и (I4) сильно зависит от температуры, при этом, однако, всегда

$$\frac{n_{II}}{N} = 1 - \frac{n_{II}}{N} \quad (I5)$$

Последнее выражение также отражает факт сосуществования смежных структур в области ФП.

Попытаемся проиллюстрировать рассмотренную модель цифровыми данными для  $BaTiO_3$ , определив зависимости времен релаксации  $\tau_{II}(T)$ ,  $\tau_{II}(T)$  и отношения  $\frac{n_{II}}{N}(T)$  из выражений (9), (II) и (I2) соответственно. Главной задачей при этом является предварительное определение температурной зависимости высоты потенциального барьера  $\Delta\varphi(T)$ , для чего, согласно (5), необходимы данные о  $\Delta\Phi(T)$  и  $V_{30}$ . Для получения зависимости  $\Delta\Phi(T)$  в интервале  $T_H + T_0$  можно использовать данные о зависимости термодинамического потенциала  $\Phi(P)$  при различных  $T$  /59/. Общий вид соответствующих кривых показан на рис.2а.

Для приближенного определения  $V_{30}$ , как это отмечалось в нашей работе /53/, можно использовать формулу, предложенную Фреликом /62/,

$$\frac{(\epsilon-1)(2\epsilon-1)}{\epsilon} = \frac{4\pi}{V} \frac{\langle M^2 \rangle}{kT}, \quad (I6)$$

которая наиболее точно связывает диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  со средней квадратичной флуктуацией спонтанно возникающего дипольного момента  $\bar{M}$  произвольно выбранной сферы объема  $V$ . Если допустить, что формула (I6) применима для области критических флуктуаций ( $\epsilon = \epsilon_{\text{макс}}$ ), где происходит скоррелированное возникновение поляризации  $P$  в объеме  $V = V_{30}$ , то правая сторона (I6) преобразуется в

$$\frac{4\pi \langle P^2 \rangle V_{30}}{kT}.$$

Поскольку при фазовых флуктуациях  $P$  флуктуирует между  $P=0$  и  $P=P_{sc}$ , то средняя квадратичная флуктуация  $\langle P^2 \rangle = \frac{P_{sc}^2}{4}$ . Подставляя в (16)  $\epsilon_{\text{макс}} = 2 \cdot 10^4 / 63$ ,  $P_{sc} = 5,4 \cdot 10^4$  СГСЭ /18/ и  $kT_c = 5,4 \cdot 10^{-14}$  СГС, имеем  $v_{30} = 0,25 \cdot 10^{-18}$  см<sup>3</sup>, что соответствует средним линейным размерам области  $l_{30} = 0,6 \cdot 10^{-6}$  см. Принимая во внимание, что  $\epsilon_{\text{макс}}$  при четких ФП измеряется с погрешностью (это значение, как правило, занижено), то можно полагать, что величина  $v_{30}$ , а также  $l_{30}$ , несколько больше (см., например, работу /64/, где на образцах очень чистого  $\text{BaTiO}_3$  получено  $\epsilon_{\text{макс}} \approx 4 \cdot 10^4$ ). Поэтому в дальнейшем мы как более достоверную используем величину  $v_{30} = 0,5 \cdot 10^{-18}$  см<sup>3</sup>.

Результаты расчетов, проведенных на основании выражений (9), (11), (12), используя значение  $\nu = 3,9 \cdot 10^{11}$  сек<sup>-1</sup> для температуры 127°С по данным Балантайна /65/, сведены в нижеприведенной таблице (предполагается, что зависимостью  $\nu(T)$  в интервале  $T_H + T_0$  можно пренебречь по сравнению с экспоненциальным множителем).

$T - T_c$ °К	$\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{kT}$	$\tau_n$ , сек	$\frac{\varphi_1 - \varphi_0}{kT}$	$\tau_n$ , сек	$\frac{\varphi_2 - \varphi_0}{kT}$	$\frac{n_n}{N}$
3	0	$2,5 \cdot 10^{-12}$	5,31	$5 \cdot 10^{-10}$	5,31	$5 \cdot 10^{-3}$
2	0,49	$4,1 \cdot 10^{-12}$	4,12	$1,5 \cdot 10^{-10}$	3,62	$2,7 \cdot 10^{-2}$
1	1,31	$9,3 \cdot 10^{-12}$	3,27	$6,6 \cdot 10^{-11}$	2,02	$1,2 \cdot 10^{-1}$
0	2,72	$3,8 \cdot 10^{-11}$	2,72	$3,8 \cdot 10^{-11}$	0	1/2
-1	4,75	$3,0 \cdot 10^{-10}$	2,31	$2,5 \cdot 10^{-11}$	-2,29	$9 \cdot 10^{-1}$
-3	8,56	$1,3 \cdot 10^{-8}$	1,48	$1,1 \cdot 10^{-11}$	-7,05	0,999

Из анализа данных таблицы следуют два важных вывода:

1) в непосредственной близости от  $T=T_c$  времена релаксации элементарных областей имеют порядок величины  $10^{-11} + 10^{-10}$  сек, что согласуется с экспериментальными оценками работы /22/;

2) температурный интервал, где происходит резкое изменение параметров вещества (которое отражается отношением  $\frac{n_{\text{п}}}{N}$ ), сравнительно узок:  $\Delta T = \pm T^0$ . На концах интервала  $\Delta T = \pm 3^{\circ}$  отношение  $\frac{n_{\text{п}}}{N}$  практически достигает своих предельных значений - 0 и 1, соответственно.

Обсудим полученные результаты более подробно.

I. По сути дела предлагаемая модель уточняет процесс ФП в области температур  $T \leq T_{\text{H}}$ . При более высокой температуре в соответствии с существующими представлениями, предполагается, что по мере охлаждения кристалла и приближения к  $T_{\text{H}}$  происходит "размягчение" и рост амплитуды колебаний активной моды. Одновременно возрастают флуктуации структуры, характер которых определяется свойствами мягкой моды: происходит скоррелированное смещение структурных единиц, индуцированное колебанием с симметрией  $\Gamma_{15}(\text{ООО})$ . Главным образом, реализуются "длинноволновые" смещения, связанные с возникновением "макроскопической" поляризации, и, естественно, также электрострикция в пределах флуктуационной области. В этой "предпереходной" области температур ( $T \geq T_{\text{H}}$ ), поскольку в ней обеспечивается совместимость старой структуры с флуктуационно возникающими (неравновесными) областями новой структуры, вполне справедлива обычная феноменологическая и микроскопическая теория ФП с корреляционными поправками /6,20/.

2. Резкое изменение ситуации происходит при  $T < T_{\text{H}}$ . Кристалл здесь начинает разбиваться на элементарные области, состояние которых уже взаимно коррелировано. Этот процесс достигает кульминации при  $T = T_{\text{C}}$  и кончается при  $T = T_{\text{O}}$ . В интервале температур  $T_{\text{H}} + T_{\text{O}}$  происходят фазовые флуктуации: состояние элементарных областей флуктуирует скачкообразно (соответственно этому спонтанная поляризация флуктуирует между  $P=0$  и  $P=P_{\text{SC}}$ ), и эти флуктуации можно считать статистически независимыми. Последнее обстоятельство позволяет рассматривать элементарные области в

термодинамическом отношении как подсистемы общей системы кристалла и приписывать именно им скачкообразное изменение параметров (энтропии  $S$ , объема  $V$ , поляризации  $P_s$ ) в соответствии с представлениями о характере ФП I рода. Важно, однако, что при этом нельзя выделить "точку" перехода, т.к. скачки реализуются статистически в интервале  $T_H + T_0$ .

Отсюда два важных следствия: 1) ФП макроскопического кристалла в принципе всегда "размыт" в том смысле, что не существует "точки" перехода, в которой происходит скачок симметрии всего кристалла и соответствующие ему скачки макроскопических параметров  $S$ ,  $V$ ,  $P_s$  и др.; 2) изменение макропараметров внутри области  $T_H + T_0$  может протекать достаточно резко (и даже создать иллюзию "точечного" перехода), однако, существенно, что фактически оно аддитивно складывается из "микроскопических" скачков, происходящих в процессе флуктуационных переходов отдельных элементарных областей.

То, что кристалл действительно разбивается на микрообласти, подтверждается кроме опытов Кенцига /26/ и тем, что в работе /22/ наблюдалось квазиупругое рассеяние нейтронов.

3) Время релаксации областей "основной" структуры (для  $T > T_C$  это кубическая, для  $T < T_C$  - тетрагональная) монотонно увеличивается при удалении от  $T_C$ , т.е. эти области становятся все стабильнее, в то время, как области "неосновной" структуры - все более короткоживущими. При  $T = T_C$  время релаксации областей обеих структур одинаково. С этих позиций удовлетворительное объяснение получает своеобразное поведение температурной зависимости  $\epsilon(T)$ , на которой, при измерениях в субмиллиметровом диапазоне /57/ обнаруживается "провал" при температуре, близкой к  $T_C$ . Действительно, на достаточном удалении от  $T_C$ , как при  $T > T_C$ , так и  $T < T_C$ , величину  $\epsilon$  на высокой частоте определяет механизм поляризации, имеющий наименьшее время релаксации. В обоих указанных случаях доминирует малоинер-

ционный упругий механизм и поэтому проницаемость  $\epsilon$  относительно велика. В промежуточной области, т.е. вблизи  $T_c$ , скорость процесса поляризации определяется механизмом перестройки структуры, время релаксации которого ( $\tau > 10^{-11}$  сек) оказывается значительно больше обратной частоты измерительного поля. Поэтому здесь и наблюдается "провал" на кривой  $\epsilon(T)$ .

4. С точки зрения рассмотренной модели, температурную область  $T_H \pm T_0$ , где механизм флуктуаций имеет релаксационный характер, естественно отождествить с областью фазовых флуктуаций, т.к. здесь изменяется состояние вещества. Вне этой области также имеют место флуктуации с локальным искажением структуры в областях, объем которых определяется радиусом корреляции смещения структурных единиц, однако эти флуктуации не отражают перебросов микрообластей из стабильного состояния в нестабильное и наоборот. В этом смысле они являются критическими флуктуациями в том понимании, которое предлагается в работе Скотта /8/. Известно, что вблизи температуры ФП радиус корреляции флуктуаций поляризации может быть определен на основании известного соотношения типа Орнштейна-Цернике (см., например, /1/)

$$\rho_k^2 = \frac{2\delta C_w^*}{T - T_c} \quad (17)$$

Подставляя  $C_w^* \approx 10^4$  °К,  $\delta \approx 10^{-16}$  см<sup>2</sup> /6/, находим при  $T - T_c = 3^\circ$  радиус корреляции  $\rho_k \approx 10^{-6}$  см, что по величине порядка соответствует длине  $l_{30}$ . Отметим, что при более подробном рассмотрении явлений в критической области необходим учет пространственно-временных корреляций /20/.

5. Несколько слов о причинах, вызывающих разбиение кристалла на элементарные области. По-видимому причина такого разбиения кроется в пространственной несовместимости старой и новой структуры: несовместимость становится критической, когда амплитуда смещений структурных единиц и связанные с этим стрикционные напряжения на границах флук-

туационно возникающих областей достигают некоторого предела. Определение этого предела является самостоятельной задачей. Попытка решить эту задачу для кубически-тетрагонального ФП в перовскитной структуре содержится в работе /66/, основываясь на применении метода корреляционных функций Боголюбова /67/. Идея подхода заключается в том, что формулируются условия, при которых одна и та же частица (ион) обратимо может занимать локальные состояния, соответствующие старой и новой структуре. Если исключить возможность необратимого нарушения структуры на концах цепочки, то оказывается, что в коррелированном смещении вдоль цепочки может участвовать только ограниченное число частиц (элементарных ячеек):  $s = \frac{2\sqrt{u^2}}{\Delta\alpha}$ , где  $u^2$  - среднее квадратичное смещение от положения равновесия частиц при тепловых колебаниях;  $\Delta\alpha$  - стрикционная деформация элементарной ячейки в заданном направлении. По данным /26,68/ для  $\text{BaTiO}_3$   $\sqrt{u^2} \approx 0,08 \text{ \AA}$ , а  $\Delta\alpha$  при кубически-тетрагональном ФП, соответственно,  $\Delta c = 0,012 \text{ \AA}$  и  $\Delta\alpha = 0,005 \text{ \AA}$  /69/. Подставляя эти данные в вышеуказанную формулу, получаем, соответственно,  $s_c = 13$  и  $s_a = 32$ , что можно считать "критической" длиной корреляционных цепочек в данных направлениях. Несложный расчет показывает, что объем затронутой смещениями области имеет порядок величины  $10^{-18} \text{ см}^3$ .

6. Характерная особенность ФП типа смещения в перовскитах заключается именно в том, что разбиение на внутренне скоррелированные области сохраняет макроскопическую континуальность кристалла и предохраняет его от механического разрушения, типичного для реконструктивного ФП /3/. Вполне естественно, что при указанном разбиении на области, имеющие различную структуру (в нашем случае кубическую и тетрагональную) должен соблюдаться принцип сохранения макросимметрии кристалла /2/.

7. Принимая во внимание ограниченность размеров, а также относительную независимость рассматриваемых областей, предлагается назвать их "элементарными". Нам кажется, термин "зародыш" в этом случае является менее удачным, т. к.

обычно под этим понимается нечто такое, вокруг чего в процессе дальнейшего роста постепенно образуется область подобная ему в структурном отношении. Это, опять-таки, характерно для реконструктивных ФП и, как мы видели, совершенно не типично для ФП смещения, где ведущими являются кооперативные взаимодействия. Мерой пространственной протяженности этих взаимодействий является радиус корреляции. Подчеркнем еще раз, что время жизни элементарных областей, в отличие от обычных "зародышей", столь мало, что не удается их зафиксировать, например, методом закалки.

Возможно, что разбиение на элементарные области при ФП типа смещения происходит не только в титанате бария, и этим можно объяснить появление, так называемой, "центральной моды", свойства которой в настоящее время оживленно обсуждаются /8/.

8. Отметим, что предложенная модель не описывает в с е г о процесса ФП в том отношении, что не включает ассоциацию элементарных областей в домены. Последний этап, очевидно, протекает в соответствии со специфическими закономерностями, в которых большую роль должно играть взаимодействие спонтанно поляризованных элементарных областей. Нам кажется, что наблюдаемый температурный гистерезис (для  $\text{BaTiO}_3$  около  $2^\circ$ ) связан именно с процессами образования и разрушения доменной структуры, т.к. рассмотренная модель возникновения этого температурного гистерезиса не объясняет.

9. В работе /19/ нами было показано, что обработка экспериментальных данных в соответствии с представлениями предлагаемой модели приводит к выводу, что в достаточно совершенных образцах  $\text{BaTiO}_3$  величина элементарных областей  $V_{30} = 1 \pm 2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$ . Очевидно, на основании формулы (16) мы получаем заниженную величину  $V_{30}$  и таблица §3 имеет поэтому в основном качественно-иллюстративное значение. Все принципиальные выводы, однако, остаются в силе и следует лишь иметь в виду, что в весьма совершенных кристаллах  $\text{BaTiO}_3$  фазовый переход реально протекает в значитель-

но более узком, чем  $T_H + T_0$ , интервале температур  $(0, 1 + 0, 2^\circ\text{C})$  и время релаксации элементарных областей при  $T = T_C$  - на порядок больше и составляет около  $10^{-10} - 10^{-9}$  сек.

#### §4. Мера "размытия" и ширина области фазового перехода

Ввиду принципиального отсутствия "точки" ФП, температурная область фазовых флуктуаций  $T_H + T_0$  одновременно является областью "размытия" ФП, или просто "областью ФП". Ширина этой области, очевидно, представляет собой важную характеристику процесса ФП, происходящего в данном веществе. Однако, определение интервала  $T_H + T_0$ , как мы видели, связано с большими трудностями, т.к. требует предварительного определения коэффициентов разложения термодинамического потенциала (I) и последующего расчета зависимостей  $\Delta\Phi(P)$  при различных температурах. К тому же, из данных, приведенной в §3, таблицы следует, что ФП фактически реализуется в гораздо более узкой области чем  $T_H + T_0$ . Поэтому важно определить ширину интервала реально наблюдаемого ФП или, другими словами, установить меру "размытия" ФП.

При исследовании систем СЭТР концентрационная зависимость размытия (ширины области ФП) представляют очень большой интерес. Поэтому важной задачей является разработка практически реализуемого и теоретически достаточно обоснованного метода её определения. В работах /49, 51-53/ эта задача нами решалась для тетрагонально-кубического ФП в  $\text{BaTiO}_3$ . Ниже мы приведем полученные результаты в несколько более общем виде.

Теория фазовых переходов I рода позволяет вблизи температуры  $T_C$  получить некоторые приближенные выражения, которые имеют достаточную точность в определенном интервале  $\Delta T = T - T_C$ . Действительно, вблизи  $T_C$  для  $|\Delta T| \ll T_C$  справедливо следующее приближенное выражение для разности уровней (минимумов) потенциала стабильного и метастабильного состояний /50/:

$$\Delta\varphi(T) = \left[ \left( \frac{\partial\varphi_{\Pi}}{\partial T} \right)_c - \left( \frac{\partial\varphi_{\text{H}}}{\partial T} \right)_c \right] (T - T_c), \quad (18)$$

где  $\varphi_{\Pi}(T)$  - потенциал полярной фазы,  $\varphi_{\text{H}}(T)$  - потенциал неполярной фазы. Учитывая, что  $\frac{\partial\varphi}{\partial T} = -S$ , далее имеем

$$\Delta\varphi(T) = [S_{\text{H}}(T_c) - S_{\Pi}(T_c)](T - T_c) = \Delta S_c (T - T_c), \quad (19)$$

где  $\Delta S_c > 0$  макроскопический скачок энтропии при  $T = T_c$ , связанный с энергией (скрытой теплотой) ФП известным соотношением

$$Q_c = T_c \Delta S_c. \quad (20)$$

В свою очередь, энергия  $Q_c$  с хорошим приближением может быть выражена через параметры, фигурирующие в теории сегнетоэлектриков [72]

$$Q_c = \frac{1}{2} \frac{T_c}{C_W^*} P_{sc}^2, \quad (21)$$

где  $C_W^*$  - постоянная Кюри-Вейсса ( $C_W = 4\pi C_W^*$ ),  $P_{sc}$  - скачок спонтанной поляризации при ФП.

Следовательно, (18) можно записать

$$\Delta\varphi(T) = \frac{Q_c}{T_c} (T - T_c) = \frac{1}{2} \frac{P_{sc}^2}{C_W^*} (T - T_c). \quad (22)$$

С учетом соотношений (19) и (22) выражение (II) преобразуется к виду

$$\mathcal{L}_{\Pi}(T) = (1 + \exp y)^{-1}, \quad (23)$$

где

$$y = \frac{v_{30} Q_c}{kT T_c} (T - T_c) = \frac{v_{30} \Delta S_c}{kT} (T - T_c) = \frac{1}{2} \frac{v_{30} P_{sc}^2}{kT C_W^*} (T - T_c). \quad (24)$$

При выполнении условия  $T - T_c \ll T_c$  (случай, характерный для большинства рассматриваемых нами веществ), возможно использование дальнейшего приближения

$$\frac{T-T_c}{T} \approx \frac{T-T_c}{T_c}, \quad (25)$$

что позволяет записать (23) в более удобной форме

$$\mathcal{L}_n(T) = \left(1 + \exp \frac{T-T_c}{\xi}\right)^{-1}, \quad (26)$$

где

$$\xi = \frac{\kappa T_c^2}{\nu_{30} Q_c} = \frac{\kappa T_c}{\nu_{30} \Delta S_c} = \frac{2\kappa T_c C_w^*}{\nu_{30} \rho_{sc}^2}. \quad (27)$$

Отметим, что функция  $\mathcal{L}_n(T)$  является симметричной по отношению к точке  $T_c$  (рис.3) и правомерна в пределах применимости соотношений (18) и (25). Таким образом,  $\mathcal{L}_n(T)$  в несколько "идеализированном" виде передает закономерности, отраженные в табл. §3 отношением  $\frac{n_n(T)}{N}$ . Ниже  $T_c$  асимптотически  $\mathcal{L}_n(T) \rightarrow 1$  (полное упорядочение полярной фазы), а выше  $T_c$ , соответственно,  $\mathcal{L}_n(T) \rightarrow 0$  (полное разупорядочение полярной - и, соответственное, упорядочение неполярной фазы). Аналогично на основании выражения (15) можно ввести функцию, дополняющую (23), (26)

$$\mathcal{L}_n(T) = \left[1 + \exp \frac{-(T-T_c)}{\xi}\right]^{-1}. \quad (28)$$

В этом случае полному упорядочению неполярной фазы соответствует  $\mathcal{L}_n(T) \rightarrow 1$  при  $T > T_c$  (см. рис.3). Вполне очевидно, что функции  $\mathcal{L}_n(T)$  и  $\mathcal{L}_n(T)$  связывает выражение аналогичное (15):

$$\mathcal{L}_n(T) = 1 - \mathcal{L}_n(T). \quad (29)$$

Строго говоря, функция  $\mathcal{L}_n(T)$  правомерна только для интервала фазовых флуктуаций  $T_n \pm T_0$ . Однако, поскольку, во-первых, этот интервал практически очень трудно отделим от примыкающих к нему температурных областей  $T > T_n$  и  $T < T_0$ , в которых интенсивно происходят обычные флуктуации структуры

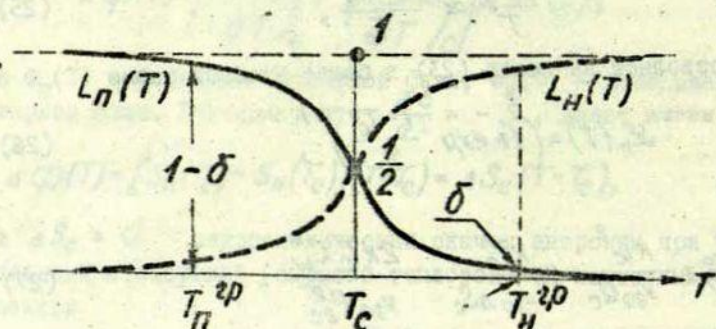


Рис.3. Общий вид функций упорядочения: полярной фазы -  $L_P(T)$  и неполярной фазы -  $L_N(T)$ .

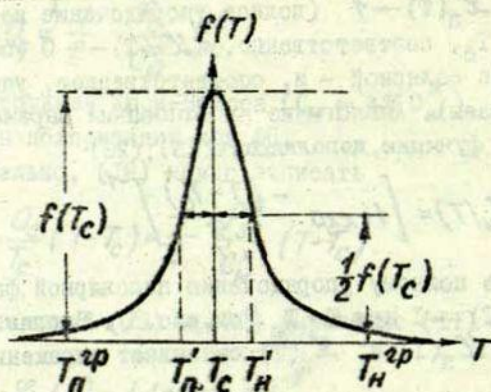


Рис.4. Общий вид функции  $f(T) = -\frac{dL_P}{dT} = \frac{dL_N}{dT}$ ;

$(T_C - T'_P)$  и  $(T'_N - T_C)$  - полуширина пика,

$T_P^{gp}$  и  $T_N^{gp}$  - границы области фазового перехода.

и поляризации и, во-вторых, учитывая быстрый асимптотический переход функции  $\mathcal{L}_n(T)$  в окрестности  $T_c$  к предельным её значениям 0 и 1 (см. рис. 3), то целесообразно и допустимо распространение зависимости  $\mathcal{L}_n(T)$ , а также  $\mathcal{L}_n(T)$ , на более широкий температурный интервал. В принципе, вне интервала  $T_n + T_0$  следует заменить  $V_{30}$  на  $V$  и  $P_{sc}$  на  $P$ .

Таким образом, функция типа  $\mathcal{L}(T)$  приобретает более широкий смысл <sup>\*</sup>), описывая не только фазовые флуктуации, но и флуктуации структуры при  $T > T_n$  и  $T < T_0$  (см. §3). Интересующая нас ширина области ФП в этой ситуации должна определяться с привлечением дополнительных соображений, которые будут рассмотрены ниже.

Ввиду того, что для любого данного вещества, согласно (27)  $\xi = const$  (если выполняется условие (25)), этот параметр может служить естественной мерой размытия ФП, как это следует из геометрической интерпретации зависимости  $\mathcal{L}_n(T)$ . Действительно, легко показать, что производная по температуре, полученная из (26), имеет вид

$$\frac{d\mathcal{L}_n}{dT} = -\frac{1}{2\xi} \left(1 + \operatorname{ch} \frac{T - T_c}{\xi}\right)^{-1}. \quad (30)$$

---

<sup>\*</sup>) Для описания размытых ФП Роловым /21/ была предложена функция по виду аналогичная (23), но полученная из других предпосылок. Там же предлагается назвать её функцией "включения". Нам кажется, что такое название не отражает достаточно четко физического смысла функции  $\mathcal{L}(T)$ , при помощи которой мы стремимся описать динамическое сосуществование двух структур. Понятие "включения" подходит, когда рассматривается смесь двух или более статических компонентов. Например, оно хорошо соответствует ситуации, если рассматривается вещество с выраженными флуктуациями состава, когда отдельные микрообласти имеют различные температуры  $T_c$ . Такая задача, в частности, решается в работе /21/. В нашем случае функцию  $\mathcal{L}(T)$  более естественно называть функцией "упорядочения" или "перехода".

В точке  $T=T_c$  (см. рис.4), где  $\mathcal{L}_n=1/2$  (точка перегиба), производная (30) имеет экстремум

$$\left(\frac{d\mathcal{L}_n}{dT}\right)_c = -\frac{1}{4\xi}, \quad (31)$$

который может быть интерпретирован как мера крутизны функции  $\mathcal{L}_n(T)$  или мера "четкости" ФП. Параметр  $\xi$ , следовательно, выступает в качестве меры "размытия".

Выражение (27) дает возможность аналитически установить факторы, способствующие увеличению  $\xi$ , т.е. явлению размытия ФП. Как видно,  $\xi$  равно отношению средней энергии тепловых флуктуаций при  $T=T_c$  к скачку энтропии в объеме  $V_{\text{ЭФ}}$ . Поэтому в последовательностях СЭТР можно ожидать увеличение размытия по мере уменьшения скачка  $P_{sc}$  и объема  $V_{\text{ЭФ}}$ .

Подчеркнем еще раз, что, ввиду размытия ФП, первоначальный физический смысл скачка  $P_{sc}$  без дополнительных оговорок сохраняется только для элементарных областей. Непосредственно измерить  $P_{sc}$  на макроскопическом образце можно лишь при условии, что фактор  $\xi$  достаточно мал. Например, подставляя в (27) для  $\text{BaTiO}_3$   $T_c=393^\circ\text{K}$ ,  $C_p^*=1\cdot 10^4$  К,  $P_{sc} = 29\cdot 10^8$  СГСЭ,  $V_{\text{ЭФ}}=2\cdot 10^{-18}$  см<sup>3</sup>, имеем  $\xi = 0,2^\circ$ , и в этих условиях измерение  $P_{sc}$  на макроскопическом образце практически возможно. Если  $\xi$  не превышает нескольких градусов, то достаточно эффективными оказываются методы экстраполяции, как это показано в нашей работе [19].

Ниже будет показано, что параметр  $\xi$  как мера размытия тесно связан с, так называемой, полушириной пика производной  $\mathcal{L}'_n(T)$ , аналитический вид которой дается формулой (30), а график приведен на рис.4.

Введение функции упорядочения  $\mathcal{L}(T)$  в форме (26) или (28) ввиду её асимптотического характера значительно упрощает вопрос определения границ области ФП. Для этой цели следует только указать некоторое число  $\delta$ , характеризующее допустимое отступление от полной "упорядоченности" на границе области. Исходя из условий (см. рис.3)

$$\mathcal{L}_n(T_n^{2p}) = 1 - \delta, \quad (32)$$

$$\mathcal{L}_n(T_n^{2p}) = \delta, \quad (33)$$

легко показать, что ширина области ФП дается выражением

$$\Delta T_{ФП} = T_n^{2p} - T_n^{2p} = 2\xi \ln \frac{1-\delta}{\delta}. \quad (34)$$

Следовательно, ширина области ФП зависит от того, с какой точностью фиксируется её границы. Необходимо, однако, иметь в виду, что, задавая слишком малое значение  $\delta$ , мы рискуем неоправданно расширить интервал  $\Delta T_{ФП}$ , включая находящиеся на его концах участки, где относительная доля "неосновной структуры" столь мала, что практически не имеет никакого значения. В каждом отдельном случае задаваемая величина  $\delta$  определяется, исходя из характерных свойств вещества и задач исследования. Как будет видно из дальнейшего, для наших целей, например, вполне достаточно положить  $\delta = 0,01 + 0,05$ .

В соответствии с таким подходом при изучении температурной зависимости любого свойства целесообразно различать 3 участка:

- 1)  $T < T_n^{2p}$  - полярная фаза -  $\mathcal{L}_n(T) > 1 - \delta$ ,
- 2)  $T_n^{2p} \leq T \leq T_n^{2p}$  - область ФП -  $1 - \delta \geq \mathcal{L}_n(T) \geq \delta$ ,
- 3)  $T > T_n^{2p}$  - неполярная фаза -  $\mathcal{L}_n(T) < \delta$ .

Таким образом, предполагается, что вне границ  $T_n^{2p} \pm T_n^{2p}$  мы практически имеем дело с "упорядоченной" структурой.

Впредь с целью унификации результатов, связанных с оценкой ширины области ФП, мы обычно будем задаваться величиной  $\delta = 0,05$ . Согласно (34), это означает, что

$$\Delta T_{ФП} \approx 6\xi. \quad (35)$$

Из условий (32) и (33), в частности, следует, что

$$T_H^{cp} - T_C = T_C - T_H^{cp} = \frac{1}{2} \Delta T_{\Phi\Pi}. \quad (36)$$

Таким образом,  $T_C$  соответствует не только точке перегиба функции  $\mathcal{L}(T)$  и экстремуму её производной, но и средней точке интервала  $\Delta T_{\Phi\Pi}$ .

### §5. Определение ширины области $\Phi\Pi$ по данным термического расширения и теплоемкости

Согласно представлениям классической теории  $\Phi\Pi$  I рода в "точке" перехода  $T=T_C$  объем  $V$  и энтропия  $S$  системы должны испытывать скачок и, следовательно, изобарический коэффициент объемного термического расширения

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (38)$$

и изобарическая теплоемкость

$$C = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (39)$$

должны стремиться в бесконечность.

В реальном макроскопическом образце вещества типа  $\text{BaTiO}_3$ , как было показано выше, параметры  $V(T)$  и  $S(T)$  при фазовом переходе могут изменяться более резко или плавно, но скачок - в духе "точечного"  $\Phi\Pi$  - не происходит. В соответствии с этим, зависимости  $\alpha(T)$  и  $C(T)$  проходят через конечный экстремум в области  $\Phi\Pi$ . Для определения конкретного вида этих зависимостей можно воспользоваться функцией упорядочения в форме (26) или (28), применив подход, характерный для теории размытых  $\Phi\Pi$  [21, 73].

Рассматривая зависимость  $V(T)$  (рис.5), имеем

$$V(T) = V_n(T) - \Delta V(T) [1 - \mathcal{L}_n(T)] = V_n(T) - \Delta V(T) \mathcal{L}_n(T), \quad (40)$$

$$\text{где } \Delta V(T) = V_n(T) - V_H(T).$$

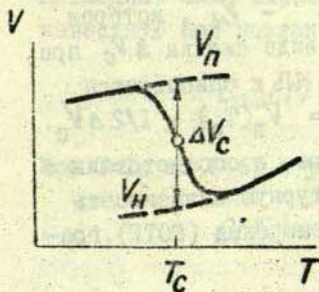


Рис.5. Температурная зависимость изменения объема в области ФП у сегнетоэлектрика типа  $\text{BaTiO}_3$ .

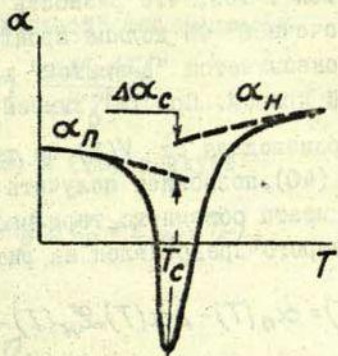


Рис.6. Температурные зависимости коэффициента объемного термического расширения в области ФП.

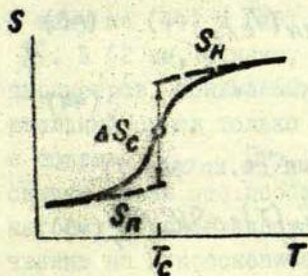


Рис.7. Температурная зависимость энтропии в области ФП.

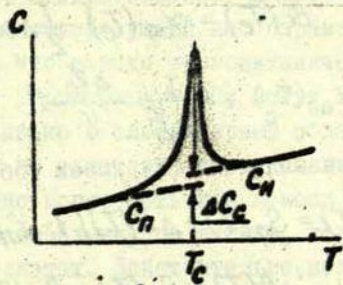


Рис.8. Температурная зависимость изобарической теплоемкости в области ФП.

Физический смысл выражения (40), как хорошо видно, заключается в том, что разность  $\Delta V = V_n - V_H$ , которая при "точечном" ФП должна проявиться в виде скачка  $\Delta V_c$  при  $T=T_c$ , оказывается "размытой" в области ФП и описывается плавной кривой. При  $T=T_c$  имеем  $V(T_c) = V_n(T_c) - 1/2 \Delta V_c$ .

Производная от  $V(T)$  по температуре, в соответствии с (38) и (40), позволяет получить температурную зависимость коэффициента объемного термического расширения (КОТР), график которого представлен на рис.6:

$$\alpha(T) = \alpha_n(T) - \Delta\alpha(T) \mathcal{L}_H(T) - \frac{\Delta V(T)}{V} \frac{d\mathcal{L}_H(T)}{dT}. \quad (41)$$

Последний член выражения (41) представляет собой величину, которую принято называть "аномальной" частью КОТР:

$$\alpha_{ан}(T) = \frac{\Delta V(T)}{V} \frac{d\mathcal{L}_H(T)}{dT}. \quad (42)$$

При  $T=T_c$  из (41), учитывая (28) и (42), следует

$$\alpha(T_c) = \alpha_n(T_c) - \frac{1}{2} \Delta\alpha_c - \alpha_{ан}(T_c), \quad (43)$$

где  $\alpha_{ан}(T_c) = \frac{1}{4\xi} \frac{\Delta V_c}{V}. \quad (44)$

Аналогично для  $S(T)$  имеем (обозначения см. на рис.7)

$$S(T) = S_n(T) + \Delta S(T) [1 - \mathcal{L}_H(T)] = S_n(T) + \Delta S \mathcal{L}_H(T), \quad (45)$$

где  $\Delta S(T) = S_H(T) - S_n(T).$

Температурную зависимость изобарической теплоемкости (рис.8) получаем из (45) с учетом (39)

$$C(T) = C_n(T) + \Delta C(T) \mathcal{L}_H(T) + T \Delta S(T) \frac{d\mathcal{L}_H(T)}{dT}. \quad (46)$$

Последний член выражения (46) представляет собой величину, известную под названием "аномальной" теплоемкости

$$C_{ан}(T) = T \Delta S(T) \frac{d\mathcal{L}_H(T)}{dT} \quad (47)$$

При  $T=T_c$  из (46) с учетом (28) и (20) следует

$$C(T_c) = C_n(T_c) + \frac{1}{2} \Delta C_c + C_{ан}(T_c), \quad (48)$$

где

$$C_{ан}(T_c) = \frac{1}{4\xi} Q_c. \quad (49)$$

Данные о высоте и ширине пиков  $\alpha_{ан}(T)$  и  $C_{ан}(T)$  содержат в себе информацию о степени размытия исследуемого ФП. Поэтому рассмотрим выражения (42), (43) и (47), (48) более подробно.

Зависимости (43) и (48) наглядно показывают, что пиковые значения  $\alpha(T_c)$  и  $C(T_c)$  могут быть выражены при помощи скачков  $\Delta V_c$ ,  $\Delta \alpha_c$  и, соответственно,  $\Delta C_c$ ,  $Q_c$ . К тому же (44) и (49) содержат интересующий нас параметр  $\xi$ . В §2 мы, однако, видели, что скачки термодинамических параметров, понимаемых в духе "точечного" ФП, могут иметь реальный смысл только по отношению к элементарным областям с объемом  $V_{30}$ . Это, однако, не означает, что указанные скачки, если это необходимо, не могут быть при помощи некоторых методов определены (воссозданы) по данным, полученным на макроскопических образцах. Действительно, непрерывный, монотонный и плавный ход зависимостей  $V(T)$ ,  $\alpha(T)$  и  $C(T)$  в каждой из фаз в отдельности (см. рис. 5, 6, 8) и асимптотический характер функции  $\mathcal{L}(T)$ , позволяет для достаточно четких, т.е. слабо размытых, ФП провести экстраполяцию этих зависимостей к  $T=T_c$  и определить величину интересующих нас скачков. Следует, однако, заметить, что указанная экстраполяция не является линейной и возможно только в том случае, если определенные на опыте участки кривых в областях  $T < T_c$  (полярная фаза) и  $T > T_c$  (неполяр-

ная фаза) значительно превосходят величину  $\xi$ , характеризующую степень размытия данного ФП.

Такой способ мы назовем методом приведения к "точечному" ФП и найденные таким образом скачки - "приведенными" скачками. Следует отметить, что концентрационная зависимость указанных скачков представляет большой интерес при исследовании систем СЭТР, т.к. в соответствии с выражениями (43), (44) и (48), (49) появляется возможность определить концентрационную зависимость меры размытия  $\xi$ . Указанная методика использована нами при исследовании СЭТР на основе  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$  /19/.

Далее рассмотрим связь, существующую между, так называемой, полушириной пиков  $\alpha_{\text{ан}}(T)$ ,  $S_{\text{ан}}(T)$  и мерой размытия  $\xi$ . Полушириной пика  $\Delta T_{\text{ан}}$  мы будем называть величину температурного интервала, лежащего между  $T_c$  и некоторой температурой  $T'$ , соответствующей точке кривой  $\alpha_{\text{ан}}(T)$  или  $S_{\text{ан}}(T)$  на высоте равной половине максимума данного пика (см. рис.4). Ввиду симметрии пиков точка  $T'$  может находиться как справа от  $T_c$  ( $\Delta T_{\text{ан}}^{(H)} = T'_H - T_c > 0$ ), так и слева от него ( $\Delta T_{\text{ан}}^{(П)} = T'_П - T_c < 0$ ). Для определенности мы рассмотрим первый случай.

Итак, в соответствии с (42), (47) и с учетом (29), (30), имеем

$$\alpha_{\text{ан}}(T) = \frac{1}{2\xi} \frac{\Delta V_c}{V} \left( 1 + \text{ch} \frac{T - T_c}{\xi} \right)^{-1}, \quad (50)$$

$$S_{\text{ан}}(T) = \frac{Q_c}{2\xi} \left( 1 + \text{ch} \frac{T - T_c}{\xi} \right)^{-1}. \quad (51)$$

Условие полуширины пиков, в соответствии с вышеуказанным определением и формулами (44) и (49), сводится к сопоставлению последних с (50) и (51) для случая  $T = T'_H$ :

$$\frac{\alpha_{\text{ан}}(T_c)}{2} = \frac{1}{8\xi} \frac{\Delta V_c}{V} = \frac{1}{2\xi} \frac{\Delta V_c}{V} \left( 1 + \text{ch} \frac{\Delta T_{\text{ан}}}{\xi} \right)^{-1}, \quad (52)$$

$$\frac{C_{ан}(T_c)}{2} = \frac{Q_c}{8\xi} = \frac{Q_c}{2\xi} \left(1 + \operatorname{ch} \frac{\Delta T_{ан}}{\xi}\right)^{-1}. \quad (53)$$

Легко заметить, что в обоих случаях величина  $\Delta T_{ан}$  может быть получена из уравнения

$$\operatorname{ch} \frac{\Delta T_{ан}}{\xi} = 3,$$

решение которого даёт

$$\Delta T_{ан} = 1,76 \xi. \quad (54)$$

Полученный результат важен в том отношении, что даёт возможность определить фактор  $\xi$  непосредственно из экспериментальных данных, так как определение полуширины (в случае симметричного пика обычно определяется удвоенная величина  $\mathcal{D} = 2 \Delta T_{ан} = 3,52 \xi$ ) из кривых  $\alpha(T)$  и  $C(T)$  не представляет трудности.

Если пик кривых  $\alpha(T)$  или  $C(T)$  не симметричен (что, очевидно, может быть связано с взаимодействием элементарных областей), то задача определения ширины области ФП немного усложняется. Эту задачу, однако, нетрудно решить, если использовать приближенное соотношение

$$\frac{\Delta T_{ан}^{(п)}}{T_c - T_{п}^{cp}} \approx \frac{\Delta T_{ан}^{(н)}}{T_{н}^{cp} - T_c}, \quad (55)$$

где  $\Delta T_{ан}^{(п)} = T_c - T'_{п}$ ,  $\Delta T_{ан}^{(н)} = T'_{н} - T_c$  и, кроме того, учесть, что каждая полуширина в отдельности, а значит и их сумма, связана с  $\xi$ :

$$\Delta T_{ан}^{(п)} + \Delta T_{ан}^{(н)} = \alpha \xi,$$

где, как мы видели,  $\alpha = 3,52$ .

В §4 было показано, что

$$\Delta T_{ФП} = (T_N^{эР} - T_C) + (T_C - T_N^{эР}) = \delta \xi,$$

где  $\delta$  зависит от точности, с которой необходимо установить границы области ФП (обычно  $\delta \approx 6$ ). Простой расчет показывает, что

$$T_N^{эР} - T_C = \frac{\delta}{\alpha} \Delta T_{ан}^{(н)}, \quad (56)$$

$$T_N^{эР} - T_C = -\frac{\delta}{\alpha} \Delta T_{ан}^{(п)} \quad (57)$$

Величины  $\Delta T_{ан}^{(п)}$  и  $\Delta T_{ан}^{(н)}$  легко установить экспериментально.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., "наука", 1971.
2. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М., Атомиздат, 1973.
3. Бюргер М.Дж. - "Кристаллография", 1971, т.16, с.1084.
4. Андерсон П. - В кн.: Физика диэлектриков. М., Изд-во АН СССР, с.290, 1960.
5. Cochran W. - Phys.Rev.Letters, 1959, v.3, p.412; - Adv. Phys., 1960, v.9., p.387; - Adv.Phys., 1961, v.10, p.401.
6. Гинзбург В.Л. - ФТТ, 1960, т.2, с.2031; УФН, 1962, т.77, с.621.
7. Александров К.С., Зиненко В.И. Фазовые переходы типа смещения. Красноярск, (препринт ИФСО-5Ф), 1972.
8. Scott J.F. - Rev. of Mod. Physics, 1974, v.46, p.83.
9. Kristoffel N., Konsin P. - Phys.Stat.Sol., 1967, v.21, p.K39.
10. Кристофель Н.Н., Консин П.И. - В кн.: Титагат бария. М., "Наука", 1973, с.11.
11. Kristoffel N.; Konsin P. - "Ferroelectrics", 1973, v.6, p.3.
12. Sinha K., Sinha A. - Indian J. Pure Appl. Phys., 1964, v.2, p.91.
13. Кристофель Н.Н. - ФТТ, 1964, т.6, с.3266.
14. Bergsker I.B. - Phys.Letters, 1966, v.20, p.589.
15. Кристофель Н.Н., Консин П.И. - ФТТ, 1971, т.13, с.2513; 1971, т.13, с.3513.
16. Консин П.И. - ФТТ, 1974, т.16, с.2709.

17. Shirane G. - J. Phys. Soc. Japan, 1970, v.28(Suppl.), p.20.
18. Shirane G., Axe J.D., Remeika J.P. - Phys. Rev., 1970, v. B2, p.155.
19. Борман К.Я., Фрицберг В.Я. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.189, с.99.
20. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М., "Наука", 1973.
21. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы. Рига, "Зинатне", 1972. p.848.
22. Yamada Y., Shirane G., Linz A. - Phys. Rev., 1969, v.177,
23. Lambert M., Comes R. - Solid State Commun., 1969, v.7, p.305.
24. Comes R., Lambert M., Guinier A. - Acta Crystallogr., 1970, v. A26, p.244; - J. Phys. Soc. Jap., 1970, v.28(Suppl.), p.195.
25. Никофоров И.Я., Мальцев Ю.Ф., Бородин В.В. - "Кристаллография", 1973, т.18, с.1018.
26. Känzig W. - Helv. Phys. Acta, 1951, v.24, p. 175.
27. Perry C.H., Hall D.B. - Phys. Rev. Lett., 1965, v.15, p.700.
28. Quittet A.M., Lambert M. - Solid State Commun., 1973, v.12, p.1053.
29. Marayanan P.S., Vedam K. - Z. Physik, 1961, v.163, p.158.
30. Schaufele R.F., Weber M.J. - J. Chem. Phys., 1967, v.46, p.2859.
31. O'Snea D.C., Kolluri K.V., Cummins H.Z. - Solid State Commun., 1967, v.5, p.241.
32. Горелик В.С., Максимов О.П., Митин Г.Г., Сущинский М. М. - ФТТ, 1973, т.15, с.1688.
33. Wemple S.H. - Phys. Rev., 1970, v. B2, p.2679.
34. Hofmann R., Wemple S.H., Gränicher H. - J. Phys. Soc. Jap., 1970, v.28 (Suppl.), p.265.
35. Wemple S.H., DiDomenico M., Jayaraman A. - Phys. Rev., 1969, v.180, p.547.
36. Cohen M.G., DiDomenico M., Wemple S.H. - Phys. Rev., 1970, v. B1, p.4334.
37. Перро И.Г., Фрицберг В.Я. - "Известия АН СССР. Сер. физ.", 1975, т.39.
38. Поплавко Ю.М. Автореф. дис. на соиск. учен. степени докт. физ.-мат. наук., 1974 (Днепропетровский ун-т).

39. Колонцова Е.В., Телегина И.В. - "Докл.АН СССР", 1967, т. 173, № 5.
40. Ishida K., Nonjo G. - J.Phys.Soc.Japan, 1969, v.26, p.1588.
41. Hӧchli U.T. - Solid State Commun., 1970, v.8, p.1487.
42. Гинзбург В.Л., Леваник А.П. - В кн.: Исследования по экспериментальной и теоретической физике. М., Изд-во АН СССР, 1959, с.104.
43. Семенченко В.К. - В кн.: Применение акустики к исследованию вещества. М., Изд. МОПИ, 1962, т.16, с.101; "Ж.физ.химии", 1974, т.58, с.450.
44. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., ОНТИ, 1938; М., "Наука", 1964.
45. Шубников А.В., Колпик В.А. Симметрия в науке и искусстве. М., "Наука", 1972.
46. Кузовков В.Н. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук, Рига, 1974 (Латв. ун-т).
47. Bethe H. - Proc. Roy. Soc., 1935, v. A 150, p.552.
48. Peierls R. - Proc. Roy. Soc., 1936, v. A 154, p.207.
49. Фрицберг В.Я. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук, ЛПИ им. Герцена, Л., 1961 (Ленингр. пед. ин-т).
50. Френкель Я.И. Статистическая физика. М.-Л., АН СССР, 1948.
51. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1964, т.28, с.649.
52. Fritzberg W.J. - Proc. Int. Meeting on Ferroelectricity, Prague, 1966, v.1, p.163.
53. Фрицберг В.Я. ФТТ, 1968, т.10, с.385.
54. Яковлев И.А., Михеева Л.Ф., Величкина Т.С. - "Кристаллография", 1956, т.1, с.123.
55. Семенченко В.К., Боднарь И.Т. - "Оптика и спектроскопия", 1973, т.35, с.98; 1973, т.35, с.575.
56. Bauer K.H.W., Jagodzinski H., Dornier B., Grimm S. - Phys. Stat. Solidi, 1971, v.48, p.437.
57. Мериакри В.В., Поплазко Ю.М., Улаткин Е.Ф., Пашков В.М. - ФТТ, 1973, т.15, с.3082.

58. Devonshire A.F. - Phil.Mag., 1949, v.40, p.309;  
- Advances Phys., 1954, v.3, p.85.
59. Drougard M.E., Landauer R., Young D.K. - Phys.Rev.,  
1955, v.98, p.1010.
60. Денуайе Ф., Ламбер М., Левелю А., Гинье А. - "Кристал-  
лография", 1971, т.16, с.1140.
61. Чандрасекар С. Стхастические проблемы в физике и ас-  
трономии. М., ИЛ, 1947.
62. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., ИЛ, 1960, с.61.
63. Drougard M.E., Young D.K. - Phys.Rev., 1954, v.95, p.1152.
64. Graham H.C., Tallan N.M., Mazdiyanshi K.S. - J.Amer.Cer.,  
Society, 1971, v.54, p.549.
65. Ballanntyne T.M. - Proc.Int.Meeting on Ferroelectricity,  
Prague, 1966, v.I, p.55.
66. Романовский Т.Б., Ролов Б.Н. - В кн.: Фазовые переходы  
в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с.67.
67. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статисти-  
ческой физике. М., Гостехиздат, 1946.
68. Frazer V.C., Danner H., Pepinsky K. - Phys.Rev.,  
1955, v. 100, p. 745.
69. Joho P. - Z.f. Kristallographie, 1964, v.120, p.329.
70. Кристофель Н., Консин П. - "Изв. АН ЭССР. Физика-мате-  
матика", 1967, т.16, № 4, с.431.
71. Карамян А.А., Крайник Н.Г. - ФТТ, 1973, т.15, с.2534.
72. Холоденко Л.П. Термодинамическая теория сегнетоэлек-  
триков типа титаната бария. Рига, "Зинатне", 1971.
73. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.",  
1965, т.29, с.1019.
74. Звиргаде Ю.В., Кручан Я.Я. - В кн.: Физика и химия  
твердого тела. 1974, т.6.
75. Rolov B.N., Kuzovkov V.N. - "Ferroelectrics, 1974,  
v.8, p. 461.

Ю.Н.Томашпольский

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТОНКИЕ СЛОИ: СОСТОЯНИЕ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Тонкие сегнетоэлектрические слои — объект растущего внимания исследователей, работающих в областях физики сегнетоэлектричества, полупроводников и тонких пленок, а также инженеров-разработчиков — традиционных потребителей сегнетоэлектрических материалов.

Пленка представляет собой модель, нередко уникальную, для исследования природы спонтанной поляризации. Создание условий, критичных к сегнетоэлектрическому состоянию (вариацией толщины, структурного упорядочения, типа и количества дефектов) и тонкий баланс на грани его исчезновения дают возможность исследования размерных эффектов, влияния несовершенства строения на спонтанную деформацию, некоторых аспектов динамики решетки. Тонкий слой является исключительно удобным объектом изучения доменного и атомного строения сегнетоэлектрика вплоть до определения координат атомов.

По сравнению с тонкими слоями металлов, диэлектриков, полупроводников сегнетоэлектрические пленки, как правило, имеют более сложную композицию. В случае смешанных окислов система состоит из 3-х, 4-х и более компонент, что существенно усложняет механизм структурообразования, усугубляет фазовую и структурную неравновесность конденсированных слоев, выдвигает проблему стехиометрии.

В результате развития электроннозондовых методов наметились пути контроля состава конденсатов и оптимизации условий образования кристаллической структуры. Более внимательно исследуется роль дефектов строения. Стало очевидным, что несовершенство структуры может вуалировать истинные размерные эффекты.

Несмотря на ряд нерешенных проблем стехиометрии, эпитаксиального роста, дефектов структуры тонких сегнетоэлектрических слоев, которые тормозят фундаментальные исследования и ограничивают применение пленок в твердотельных устройствах, предприняты небезуспешные попытки использования пленок в электронике, электрооптике, вычислительной технике, гидроакустике. Микроминиатюризация, быстроедействие, уменьшение потребляемой энергии и управляющих полей, упрощение технологии - основные стимулы для реализации устройств, содержащих тонкослойный элемент.

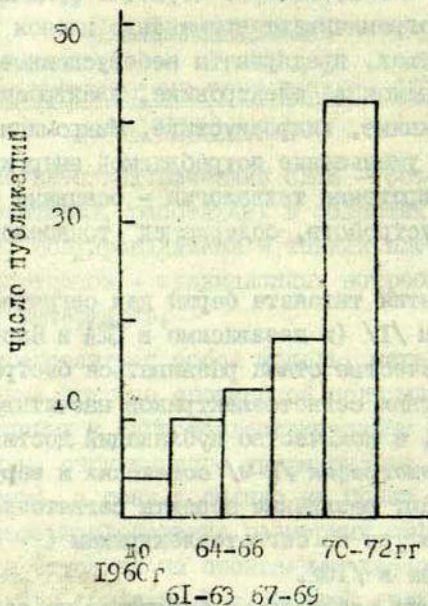
После открытия титаната бария как сегнетоэлектрика в СССР Б.М.Вулом /1/ (и независимо в США и Японии) наука о сегнетоэлектричестве стала развиваться быстрыми темпами. Число известных сегнетоэлектриков насчитывает уже несколько сотен, а количество публикаций достигает десятков тысяч. Монографии /2-9/ советских и зарубежных авторов охватывают различные аспекты сегнетоэлектричества. Часть литературы по сегнетоэлектрикам (~ 4000) до 1965 года собрана в /10/.

Иная ситуация сложилась в библиографии сегнетоэлектрических пленок. Если не считать нескольких сравнительно небольших обзоров /11-13/, в этой области отсутствует систематика материала, рассеянного в виде журнальных статей, число которых в последние годы резко возросло. Только в 1970-72 гг. опубликовано такое же количество работ по пленкам  $BaTiO_3$ , как за все предыдущие годы (рис.1).

Цель настоящего обзора заключается в рассмотрении совокупности работ в области пленок окисных сегнетоэлектриков и систематизации их в рамках следующих разделов:

1. Особенности сегнетоэлектричества в тонких слоях (теория размерного эффекта).
2. Методы изготовления.
3. Пленки титаната бария и твердых растворов на его основе.
4. Тонкие слои других сегнетоэлектриков.

### 5. Некоторые применения сегнетоэлектрических пленок.



• Рис. 1. Библиография по пленкам титаната бария до 1972 года включительно.

Смешанные (двойные, тройные) окислы выгодно отличаются от остальных классов сегнетоэлектрических веществ относительной простотой структуры, технологичностью в изготовлении изделий. Сегнетоэлектрики типа титаната бария (со структурой перовскита) имеют особенно простое строение, позволяющее дать на его основе интерпретацию свойств, и находят широкое применение в практике. Ограничение обзора рассмотрением пленок сложных окислов не исключает справедливости основных закономерностей сегнетоэлектричества в тонких слоях для других классов материалов, обладающих спонтанной поляризацией.

## I. Теория размерного эффекта

Уменьшение размеров объекта до определенного предела приводит к изменению его свойств (размерный эффект). Критическое значение размера для конкретного свойства будет различным в зависимости от природы и механизма его проявления.

Понятие "тонкая пленка" отражает факт преобладания двух линейных размеров над третьим, причем для сегнетоэлектриков абсолютная величина третьего размера (толщины) точно не определена. По аналогии с ферромагнитными пленками /14/ можно принять, что значение верхней границы толщины "тонкой" сегнетоэлектрической пленки лежит между 1-10 мк. Обычно к тонким пленкам относят также микрокристаллические пластинки указанных толщин, а, кроме того, островковые (зернистые) слои. Очевидно, размерный эффект должен проявляться на объектах в форме "усов" (уменьшение 2-х размеров) и в малых частицах. Различие понятий "тонкая пленка" и "поверхностный слой" может быть композиционным и структурным. В случае автоэпитаксии композиционное отличие мало, но структурное (размеры мозаичных блоков и их ориентация, степень структурной дефектности) различие сохраняется. Физический поверхностный слой, обусловленный односторонним взаимодействием атомов на поверхности, естественно присущ всем материалам, включая пленки.

Согласно /15/, в предельном случае двумерного кристалла имеет место нарушение трансляционной инвариантности, и, вследствие этого, с увеличением дальнего порядка флуктуации параметра упорядочения неограниченно растут. В силу кооперативного характера сегнетоэлектрических явлений условия их реализации в подобной двумерной решетке не благоприятны, за исключением области вблизи температуры абсолютного нуля, где, согласно /16/, может существовать частичная упорядоченность. В этом заключается существенное отличие сегнетоэлектрических пленок от ферромагнитных, которые не столь критичны к структурной упорядоченности /17, 18/ и могут быть

монослойными /19/.

Необходимо заметить, что, независимо от природы физических свойств, при размерах объекта, сравнимых с межатомными расстояниями, наблюдаются специфические изменения структуры и фазового состояния. Из термодинамических рассуждений /20-22/ следует, что в такой пленке или частице могут появиться новые модификации, в частности, фазы с более высокой симметрией и фазы высокого давления за счет объемного сжатия под действием поверхностного натяжения /22, 42/. Следует также ожидать уменьшения анизотропии свойств, изменения температуры фазовых превращений, перехода кристаллической фазы в аморфное состояние и т.д. Не исключен и эффект понижения давления в пленках до отрицательных значений /23/ из-за того, что поверхностные атомы испытывают притяжение меньшего числа глубинных атомов. Связь структуры и динамики решетки тонких слоев обсуждается в работах /24, 25/. Наблюдается изменение в распределении частот колебаний по отношению к массивному материалу, аномальное увеличение амплитуды и сильная зависимость от кристаллографической ориентации слоя. Можно учесть также влияние колебаний атомов подложки /26/.

Теория размерного эффекта в сегнетоэлектриках базируется на термодинамических и микроскопических представлениях, которые позволяют качественно (в лучшем случае полуквантитативно) описать критические явления. Для сегнетоэлектриков понятие критического размера связывается с такими параметрами как спонтанная индукция  $D$  (поляризация  $P_S$ ) и деформация, температура Кюри  $T_K$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , доменная структура и т.д.

### 1.1. Модель деполаризующего поля

Сущность этого термодинамического рассмотрения заключается в постулировании в тонком  $C$ -доменном кристалле неполовностью экранированного деполаризующего поля  $E_{деп.}$  действующего в направлении, противоположном  $P_S$ . В модели

Иванчика /27/ учитывался механизм экранировки только свободными носителями. В условиях равновесного состояния, характеризующегося минимумом свободной энергии  $F$ , производится обычное в термодинамическом формализме её разложение в ряд по спонтанной индукции  $D$  (поляризации) с учётом высших членов и дифференцирование по параметру разложения:

$$\frac{dF}{dD} = \frac{1}{4\pi} E = \chi \frac{d^2 D}{dz^2} + aD + cD^3 + fD^5$$

где  $\chi, a, c, f$  - коэффициенты разложения, зависящие от температуры, давления и других параметров,  $Z$  - нормаль к пластинке.

Допущение частичной проводимости кристалла позволяет выразить электрическое поле  $E$  через плотность заряда, которая, в свою очередь, является функцией  $D$ . Таким образом, для  $D$  ( $P_s$ ) получается замкнутое уравнение, решение которого определяет зависимость  $D$  и  $T_K$  от толщины кристалла  $d$ . Для титаната бария /27/ имеются два критических значения толщины:  $D_1$  и  $D_2$ . При  $d > D_2$  ( $D_2 \sim 6 \cdot 10^{-3}$  см для  $BaTiO_3$ ) сегнетоэлектрические параметры кристалла близки к массивному материалу,  $E_{деп}$  в центре пластинки стремится к нулю. В интервале  $D_1 < d \ll D_2 P_s$  уменьшается,  $T_K$  смещается в сторону низких температур,  $E_{деп}$  возрастает. В точке  $D_1 \sim 2 \cdot 10^{-6}$  см сегнетоэлектрическое состояние становится термодинамически неустойчивым,  $E_{деп}$  "опрокидывает"  $P_s$ . Кроме полупроводникового механизма экранировки, были предложены и другие, например, связанные с дефектами структуры /28/.

Идеи /27/ были впоследствии распространены на случай системы сегнетоэлектрик-электрод с распределённым пространственным зарядом /29/. В работе /30/ более детально учтено влияние электрических условий контакта сегнетоэлектрик-электрод: материала контактов, способов их соединения. Для коротко замкнутых полупроводниковых электродов с сегнетоэлектрической пластиной между ними влияние  $E_{деп}$  даже

при его существенной экранировке для достаточно тонкого кристалла приводит к уменьшению  $P_S$  и  $T_K$ . Как и в /27/, имеет место критическое значение  $d$ , при котором  $P_S \rightarrow 0$ , а  $E_{\text{деп}}$  имеет резкий максимум. Важным выводом является существенная зависимость свойств системы от материала электродов. С уменьшением экранирующей дебаевской длины критическая толщина одного и того же кристалла резко падает (~ в 100 раз при переходе от *Вi*- к *Au*-электродам).  $E_{\text{деп}}$  пропорционально отношению длины экранирования материала электродов к толщине пленки /31/. Его оценка для некоторых реальных условий (толщина 1 мк,  $\epsilon \sim 10^3$ ,  $P_S = 10$  мккул/см<sup>2</sup>, *Au*-электрод с дебаевским радиусом 0,6 Å) дает значение  $\sim 10^4$  в/см /32/ (при полном отсутствии экранировки  $E_{\text{деп}} = -4\pi P \sim 10^7 - 10^8$  в/см). Несмотря на то, что остаточное  $E_{\text{деп}}$  слабее обычного внутреннего поля ( $\sim 10^8$  в/см), его воздействие проявляется, согласно расчётам /33/, в изменении типа фазового перехода и подавлении аномалий  $\epsilon$ , пьезоэлектрического коэффициента  $\gamma$  в районе  $T_K$  с уменьшением толщины.

Таким образом, модель деполаризующего поля даёт зависимость  $P_S$ ,  $T_K$  от толщины. Оценки критической толщины (полного исчезновения эффекта) приводят к значению 200-500 Å для титаната бария /27, 34/. Такой подход качественно объясняет наблюдаемое экспериментально уменьшение с толщиной  $P_S$ ,  $\gamma$ , размытие фазового перехода. Однако, модель не свободна от недостатков, затрудняющих количественную интерпретацию опытных данных. Постулирование полупроводниковых свойств подразумевает наличие в сегнетоэлектрике определённого количества свободных носителей, которые вносят вклад в экранировку  $E_{\text{деп}}$  и способствуют его "рассасыванию". Как отмечается в /35/, в кристаллах с проводимостью длительное воздействие  $E_{\text{деп}}$  маловероятно, а его численное значение является "предметом большой дискуссии" /32/. Далее, вывод теории о заметном смещении  $T_K$  в сторону низких температур с уменьшением  $d$  не подтверждается

экспериментально для  $BaTiO_3$  вплоть до толщин  $\sim 200 \text{ \AA}$  /36, 37/. В модели не учитываются поверхностные состояния, подробно рассмотренные в /174/, которые могут заметно влиять на перераспределение поляризационных зарядов за счёт частичной или полной их компенсации на поверхности /36/. Наконец, модель справедлива только для С-доменного состояния, тогда как в действительности, наряду с С-доменными конфигурациями /39, 211/, чаще встречаются А-доменные тонкие слои /37, 74, 163/, для которых влияние  $E_{деп}$  не существенно /41/.

### 1.2. Динамическая модель

Бурсиан с сотр. /37, 40/ рассмотрел колебания решетки сегнетоэлектрической пластинки с ограниченной толщиной  $d$  в направлении  $Z$ . Если в толстом кристалле сегнетоактивная мода ( $\omega_t$ ) стремится к нулю выше  $T_K$  при  $\vec{k} \rightarrow 0$  ( $\vec{k}$  - волновой вектор), то в тонком сегнетоэлектрике зона Бриллюэна в  $\vec{k}$ -пространстве расслаивается, так как  $\vec{k}_Z$  принимает дискретные значения, и  $(\omega_t)_{min} \neq 0$ . Из соотношения

$$\frac{\omega_l^2}{\omega_t^2} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}$$

связывающего значения продольных и поперечных частот с величинами статической и инфракрасной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  соответственно), следует, что при ограниченной снизу поперечной частоте  $\omega_t$  ( $k_{min} = \frac{\pi}{d_2}$ , где  $d_2$  - толщина)  $\epsilon_{0z}$  должна убывать с уменьшением  $d$ . Так как  $\vec{k}_x, \vec{k}_y$  при этом не изменяются, значения  $\epsilon_{0x}, \epsilon_{0y}$  также постоянны,  $T_K$  существенно не меняется. В одноосном сегнетоэлектрике ( $P_S \parallel Z$ ) при определённой толщине фазовый переход был бы невозможен. Для  $BaTiO_3$  наличие 3-х равноправных направлений  $P_S$  должно приводить в этом случае к А-доменизации тонкого слоя и малым изменениям  $P_S$  с толщиной.

Таким образом, для тонких кристаллов типа  $BaTiO_3$ ,

динамическая модель не предсказывает существенных изменений  $P_S$  или сдвига  $T_K$  с уменьшением толщины. Согласно модели, при малых  $d$  уменьшаются температура Кюри-Вейсса, диэлектрическая проницаемость, а зависимость  $\varepsilon(t)$  сглаживается за счет компоненты  $\varepsilon_{0z}$ . Ограниченность модели, в частности, состоит в том, что её выводы справедливы только для диапазона толщин  $1 \text{ мк} \leq d \leq 300 \text{ мк} / 4C/$ .

### 1.3. Электростатическая модель

В электростатической модели тонкого сегнетоэлектрика /36, 47/ рассматривается зависимость от толщины  $d$  полей диполей, зарядов, Лорентца  $E_{\text{Лор}}$  и депольризации  $E_{\text{деп}}$  в С- и А-доменных плёнках типа титаната бария. Поведение внутренних электрических полей  $E_L$  и спонтанной поляризации  $P_S$  с уменьшением  $d$  определяется соотношением противоположно направленных  $E_{\text{Лор}}$  и  $E_{\text{деп}}$ .  $E_{\text{Лор}}$  начинает уменьшаться ниже критической толщины, оцениваемой в зависимости от выбора размера полости Лорентца. При  $d < d_{\text{кр}}$  модель предсказывает значительное снижение  $E_L$  и  $P_S$ . Если  $E_{\text{деп}} = -4\pi P$  (где  $P$ -поляризация), т.е. неэкранировано  $P_S \rightarrow 0$  при  $d = 80-100 \text{ \AA}$  для С-доменной плёнки. В случае ослабления либо отсутствия  $E_{\text{деп}}$  (А-доменный кристалл) небольшое значение  $P_S$  сохраняется при  $d < 100 \text{ \AA}$ . Модель не исключает существования поляризации в слоях тоньше  $1000 \text{ \AA}$  и даёт зависимость  $P_S(d)$  (рис.2), которая может быть согласована с опытными данными /36/ при надлежащем выборе параметров. Недостаточная строгость критериев выбора критической толщины придаёт модели полуколичественный характер.

### 1.4. Концепция поверхностного слоя.

Достаточно простой моделью, объясняющей аномалии сегнетоэлектрических свойств тонких кристаллов, является модель поверхностного слоя /48-50/, основанная на экспериментальных доказательствах его существования в массивных кристаллах. Обзор работ до 1963 года, посвящённых поверхност-

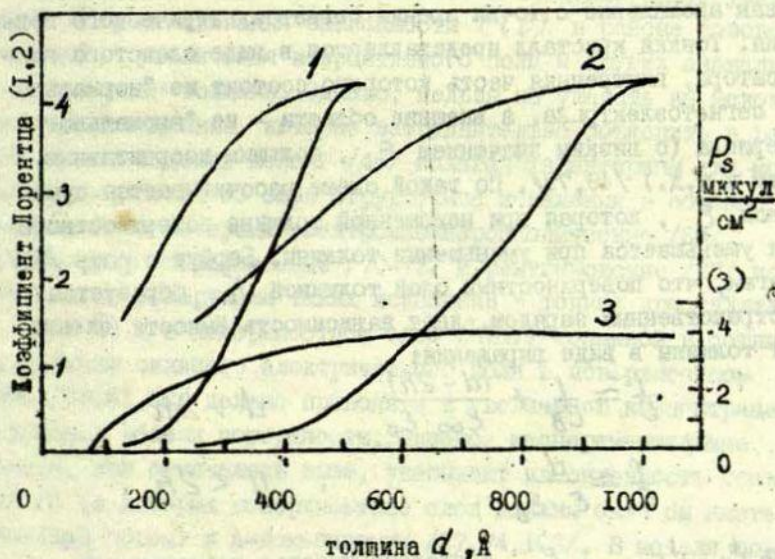


Рис. 2. Зависимость коэффициента Лорентца (пропорционального  $\rho_s$ ) от толщины плёнки типа титаната бария, рассчитанная для радиуса полости Лорентца 25 Å (1) и 50 Å (2), а также функция  $\rho_s(d)$  для С-доменной плёнки в отсутствие экранировки  $E_{деп}$  (3) (по данным /47/). Верхние части кривых 1, 2 относятся к А-доменным плёнкам, нижние ветви - к С-доменным слоям.

ным слоям, можно найти в /3/. Позднее поверхностные эффекты исследовались в /51-64/. Существуют две основные точки зрения на природу поверхностного слоя. Согласно первой, слой является областью пространственного заряда, вызванного ионными вакансиями на поверхности /65/, либо истощением по Шоттки /66/. Вторая концепция рассматривает возникновение слоя в результате механических либо химических воздействий /67,68/, такие слои не участвуют в переполяризации. Независимо от природы, поверхностные слои рассматриваются как аномальные с точки зрения сегнетоэлектрического поведения. Тонкий кристалл представляется в виде слоистого конденсатора, внутренняя часть которого состоит из "нормального" сегнетоэлектрика, а внешние области - из "аномального" материала (с низким значением  $\epsilon$ , большим коэзитивным полем и т.д.) /49,79/. По такой схеме рассчитывается суммарная  $\epsilon$ , которая при неизменной толщине поверхностного слоя уменьшается при уменьшении толщины. Барфут с сотр./50/, полагая, что поверхностный слой толщиной  $h$  образуется пространственным зарядом, даёт зависимость ёмкости плёнки  $C$  от толщины в виде выражения:

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_0} + \frac{(d-2h)}{\epsilon_{\infty} \cdot \epsilon_0}, \quad d > 2h,$$

$$\frac{1}{C} \approx \frac{d}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_B}, \quad d < 2h.$$

Здесь  $\epsilon_{\infty}$ ,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_B$  - диэлектрическая проницаемость соответственно массивного материала, свободного промежутка и слоя объёмного заряда. Из этих уравнений следует, что при  $d > 2h$  наклон зависимости  $1/C(d)$  имеет величину  $1/(\epsilon_0 \epsilon_{\infty})$ , т.е. определяется проницаемостью массивного материала, а при  $d < 2h$  зависит от  $\epsilon_B$  - полупроводниковой поверхностной проницаемости. Если  $\epsilon_B$  и  $\epsilon_{\infty}$  различны, функция  $1/C(d)$  должна иметь излом при  $d=2h$  (полное заполнение объёмным зарядом пространства плёнки).

Ёмкость плёнки при  $t_{\text{комн}}$  определяется соотношением

$$C = C_0 \left\{ 1 - \frac{C_B}{C_{\infty}} + 2 \left( \frac{C_B}{C_{\infty}} \right)^2 - \dots \right\}$$

( $C_{\infty}$  - ёмкость массивного материала), поскольку  $C_{\infty} > C_{\beta}$ . Температурная зависимость будет определяться  $C_{\beta}(t)$  и термом в скобках. При  $T_K$ , если плёнка ведёт себя как "нормальный" сегнетоэлектрик,  $C_{\infty} \gg C_{\infty}(t_{\text{комн}})$  и терм в скобках стремится к 1. По этой причине плёнки с близкой  $\epsilon_{\beta}$  поверхностного слоя не могут иметь резкой диэлектрической аномалии в районе  $T_K$ .

Таким образом, эта модель даёт объяснение факту уменьшения  $\epsilon$ , сглаживания зависимости  $\epsilon(t)$  в районе фазового перехода, увеличения коэрцитивного поля и других аномалий с уменьшением толщины. Однако, нельзя не указать на некоторые опытные данные, которые затруднительно объяснить в рамках данной модели. Кеншиг /48/ полагал характерным для модели поверхностного слоя структурные искажения в объёме ячейки. В то же время электронномикроскопические /69/, микроэлектроннографические /70-72/ и рентгеновские /73/ исследования не обнаружили таких искажений в тонких кристаллах (до 500 Å) и в поверхностном слое  $BaTiO_3$  толщиной в сотни Å. Наличие сильного электрического поля в поверхностном слое /59, 61, 62/ должно приводить к увеличению концентрации С-доменов вблизи поверхности. Однако, экспериментальные данные, как отмечалось выше, указывают на склонность тонких плёнок (в которых поверхностные слои должны были бы иметь заметный объём) к А-доменизации /37, 74, 1С3/. В модели поверхностного слоя обычно подчёркивается его несегнетоэлектрическая природа (малые  $\epsilon$ , высокие коэрцитивные поля или полная неспособность к переполяризации и т.д.). Прямые наблюдения доменной структуры  $BaTiO_3$  в растровом электронном микроскопе /64/ свидетельствуют о сегнетоэлектрическом поведении приповерхностных областей. Наконец, характерна противоречивость данных о толщине слоя  $h$  и его диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Приведем некоторые из них:  $h = 100 \text{ Å}$  /65/,  $h = 100 \text{ Å}$ ,  $\epsilon \sim 100$  /68/,  $h = 100-1000 \text{ Å}$ ,  $\epsilon = 45-65$  /50/,  $h \sim 300 \text{ Å}$  /38/,  $h = 500 \text{ Å}$  /77/,  $h = 1000-10000 \text{ Å}$ ,  $\epsilon = 5$  /75/,  $h = 3000 \text{ Å}$  /76/,  $h = 3000 \text{ Å}$ ,  $\epsilon = 40$  /79/,  $h = 7000 \text{ Å}$  /78/,  $h = 10000 \text{ Å}$  /52/,  $h = 11,5 \text{ мк}$ ,

$\epsilon = 200-1080$  /49/,  $h = 25 \pm 5$  мк /54/. Очевидно, что толщина поверхностного слоя (если таковой существует) не является однозначным параметром плёнки и зависит от многих факторов (механической обработки, нагрева, приложенного поля, облучения светом и т.д. /3, 57, 63/). Как справедливо отмечено в /40/, модель поверхностного слоя, благодаря наличию свободных параметров, обладает большой гибкостью. Однако, неопределённость вводимых параметров не позволяет использовать модель для строгого количественного сопоставления с экспериментом.

Для расчёта сегнетоэлектрических характеристик тонких слоёв (в частности, вакуумных конденсаторов) можно использовать модель, сегнетоэлектрическое поведение которой определяется степенью "разбавления" сегнетофазы неполяризованными участками без конкретизации природы последних. Это может быть закалённая высокотемпературная фаза, дефектные области, не способные к переполаризации, чужеродные примеси. Для такой смеси в рамках электростатической модели по эффективным значениям сдвигов рассчитывается  $P_s$  /80, 125/ и диэлектрическая проницаемость по формулам смесей /189/.

Концепция деполяризующего поля привлекается также для описания электрофизического поведения малых сегнетоэлектрических частиц /35, 38, 43, 45, 46/. Поверхностная энергия стенки домена в частице может быть сравнима с объёмной энергией и, следовательно, разбиение частицы на домены будет энергетически не выгодным. При малой проводимости кристалла недостаточная экранировка поляризационных зарядов приведет к сильным деполяризующим эффектам в разомкнутом кристалле. Термодинамические расчёты диэлектрической проницаемости мелкозернистой керамики показывают аномальный рост  $\epsilon$  вследствие деполяризующего поля /35/, либо внутренних напряжений /42/. При дальнейшем уменьшении размера кристаллит становится однодоменным, и  $E_{деп}$  может подавлять спонтаннополяризованное состояние (в непроводящей монодоменной частице). Этот эффект наблюдался

в эксперименте с коллоидальными частицами  $KH_2PO_4$  диаметром менее  $1500 \text{ \AA}$  /43/. В малых кристаллах  $BaTiO_3$  Эдеп не позволяет волновому вектору оптической моды становиться мягким /44/. В такой частице фазовый переход, совпадающий с  $T_K$  массивного кристалла ( $120^\circ\text{C}$ ), вызван модой с ненулевым волновым вектором.

Таким образом, из теоретических рассмотрений следует, что в тонких слоях сегнетоэлектриков должен наблюдаться размерный эффект: уменьшение  $\rho_s$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$ , размытие и сдвиг фазового перехода ( $T_K$ ), изменение спектра колебаний решётки.

Предсказывается критическая толщина плёнки, ниже которой  $\rho_s = 0$ . Конкретный вид зависимости от  $d$  сегнетоэлектрических характеристик и критического размера является функцией ряда параметров (проводимости, материала электродов, поверхностного состояния, доменной структуры и др.). Критическая толщина в модели деполяризующего поля составляет  $200-500 \text{ \AA}$ , в электростатической модели  $80-100 \text{ \AA}$  (для С-доменной плёнки в отсутствии экранировки деполяризующего поля).

## II. Экспериментальные исследования тонких сегнетоэлектрических слоёв

### 2.1. Методы изготовления

Проблемы тонкого слоя начинаются уже с этапа приготовления, так как от метода синтеза структура, свойства, а нередко и само наличие сегнетоэлектрического эффекта зависят решающим образом.

Существует множество методов приготовления тонких слоёв: механическое шлифование, химическое травление, шликерное литьё, различного рода седиментация, вакуумная конденсация и т.д. Выбор метода зависит от конкретной задачи. Например, для структурного анализа плёнки с помощью дифракции электронов удобен метод осаждения на подложку взвеси

микросталлитов, полученных измельчением исходного вещества. Для изготовления практически важных толстых плёнок используется шлифовка, литьё, седиментация. Исследования области малых толщин требуют такого метода как вакуумная конденсация и т.д.

Простым методом утоньшения является механическое шлифование, однако при этом получают качественные плёнки толщиной не менее 50-100 мк. Более тонкие слои (15-20 мк) изготавливаются методом шликерного литья /81-84/. Из мелкозернистого порошка предварительно синтезированного состава готовится шликер, причем основная фракция порошка должна иметь частицы в 5-10 раз меньше, чем толщина отливаемой плёнки. Состав связующего вещества выбирается из условий достаточной эластичности наилучшего образования и текучести шликера. Шликер разливается на очищенную подложку, и после высыхания плёнка спекается. Метод требует устройства для вакуумирования шликера и применяется при серийном производстве плёночных изделий.

Вариантом метода седиментации является катафорез /85, 86/, состоящий в осаждении порошка из суспензии и последующем спекании слоя. Осаждение иногда проводится в электрическом поле /87-89, 173/ или с помощью центрифуги /90/. Плёнки толщиной от 5 мк и более можно приготовить методом расглава. На платиновой фольге исходный материал плавится в определенной атмосфере и растекается по подложке с образованием прочной монокристалльной плёнки /91, 92, 157/. Свообразным методом представляется для сложных окислов выпаривание из раствора. Таким методом был изготовлен тонкий слой титаната бария, состоящий из отдельных кристаллитов /93/.

Утоньшение химическим травлением заключается в действии растворителя способного медленно растворять материал, на предварительно шлифованный массивный образец (либо монокристалльную пластину). Для титаната бария используется горячая ортофосфорная кислота. Метод позволяет получить плёнки толщиной до 500 Å, но при этом весьма трудно добиться

равномерной толщины. Такие слои находят применение в электронной микроскопии /69, 74, 95/. Методом взвеси /96/ изготовлялись монокристалльные пластинки толщиной несколько сот ангстрем, однако, при этом невозможно плавно менять толщину слоя. Получение стекловидных слоёв в высокотемпературной струе пламени описано в работе /97/.

Широкое распространение в изготовлении плёнок сегнетоэлектрических материалов получили методы вакуумной конденсации на хорошо очищенную подложку. По этому вопросу имеется обширная библиография: монографии, обзоры, статьи (например, /98-101/). Толщины конденсатов варьируются в широких пределах, включая монокристаллы.

В зависимости от способа распыления исходного сегнетоэлектрического вещества различают:

1. Термическое распыление с помощью высокотемпературного нагрева резистивным теплом, электронным либо лазерным пучками (например, /102-104, 219/).

2. Катодное распыление, когда испарение осуществляется бомбардировкой вещества атомами инертного газа, ускоренными постоянным полем двух электродов (диодное распыление /105/), полем радиочастотного (РЧ-распыление), либо высокочастотного (ВЧ-распыление) генераторов /106-111, 223/. При добавлении газа в инертную плазму происходит реактивное распыление /112, 113/.

Сравним особенности термического и катодного распыления. Плёнки, изготовленные катодным распылением, требуют меньшего количества исходного материала, так как мишень используется многократно. По сравнению с термическим методом испарения катодное распыление соединений сложного состава обеспечивает несколько лучшую стехиометрическую композицию. Созданием нужной атмосферы во втором методе легче получить, например, окисные плёнки, свободные от дефицита по кислороду. Наконец, катодному распылению могут быть подвергнуты любые вещества в широком интервале температур.

С другой стороны, метод термического испарения обла-

дает рядом несомненных достоинств. Применяется более простое оборудование, не требующее высокого напряжения, точной дозировки газовой атмосферы, не имеющее трудностей регулировки разряда, не создающее полевых помех. Скорость конденсации заметно выше, чем при катодном распылении. Легче получают однородные слои сложной геометрии и с толщиной, меняющейся по определённому закону. Лучше регулируется толщина плёнок, легче осуществляется воспроизводимость и непрерывный контроль за процессом. Немаловажным является то, что при термическом испарении образуются более чистые плёнки по сравнению с катодным распылением, при котором скорость адсорбции остаточных газов может превысить скорость адсорбции конденсируемого материала.

Таким образом, каждый из выше рассмотренных способов вакуумной конденсации имеет достоинства и недостатки и может быть использован в зависимости от конкретного материала, заданных свойств плёнок и технических возможностей.

При термическом испарении сегнетоэлектриков сложного состава наибольшее распространение получил так называемый метод "дискретного" испарения, который называют иногда "мгновенным", "взрывным" или "позеренным". Впервые применённый для получения плёнок латуни, /II4/, этот метод затем был распространён на многие материалы, в том числе на сложные окислы с перовскитовой структурой /II5/.

Сущность метода состоит в том, что вещество на испаритель подаётся дискретными малыми дозами. Из-за низкой теплоёмкости каждая частица достаточно быстро переходит в газообразное состояние, создавая пар с составом, приближающимся к стехиометрическому. При конденсации этого пара на подложке должна образоваться стехиометрическая композиция. В конкретных условиях конденсации появляются дополнительные параметры, оказывающие влияние на состав. Поэтому применяют модификации метода (изменение формы испарителя, вариации скорости подачи материала, композиции исходного вещества, введение кислорода в растущую плёнку и т.д. /I04, II6, II7/.

Методы вакуумной конденсации по сравнению с другими

способами изготовления тонких слоёв имеют такие преимущества как возможность плавного управления толщиной (которая может достигать монослоя) и другими характеристиками плёнки, варьируя тип подложки, её температуру, скорость осаждения и др. Методы вакуумной конденсации технологичны и могут быть использованы в массовом производстве.

Общим недостатком этих методов являются проблемы стехиометрии и структурного упорядочения, которые вытекают из неравновесных условий процесса конденсации.

С другой стороны, вакуумные конденсаты имеют строение, которое зачастую невозможно создать иными методами (сверхмалые области упорядочения с сильной разориентировкой, насыщенность дефектами). Это даёт возможность использовать такие плёнки в качестве модельных систем для исследования влияния степени упорядочения, дефектности и других факторов на сегнетоэлектрические свойства вещества.

## 2.2. Тонкие плёнки титаната бария

### 2.2.1. Атомная и надатомная структура.

Плёнки, изготовленные методами, не связанными с расщеплением исходного материала до атомно-молекулярного уровня (такими, как вакуумная конденсация), не обнаруживают заметных изменений атомного строения в рамках структурного мотива. Они могут быть монокристаллыгами, будучи полученными химическим травлением кристаллов или методом расплава, либо иметь поликристаллическую структуру, если изготовлены, например, методами седиментации. При очевидности сохранения перовскитового мотива подобных слоёв титаната бария не столь ясен вопрос о спонтанной деформации (с/а) в тонкой плёнке и малых частицах. Известно /118/, что низкотемпературный синтез  $BaTiO_3$  приводит к кубической (с/а = 1,00), а не к тетрагональной ячейке. Размеры зёрен при этом не превышают 0,1 микрона /104, 119/, однако, подавление спонтанной деформации в этих работах связывается не с малым размером структурных элементов, а с

дефектами строения вещества: вакансиями в решётке /118/, прослойками гексагональной фазы /104/. Напротив, в работе /48/ уменьшение нормальной спонтанной деформации в частицах диаметром менее микрона объясняется своеобразной доменной конфигурацией столь малых зёрен. В этой же работе была обнаружена аномалия спонтанной деформации в поверхностном слое толщиной  $\sim 100 \text{ \AA}$ , в котором  $c/a$  превышает нормальное значение для титаната бария. Эта аномалия сохраняется вплоть до  $600^\circ\text{C}$ . Подобный эффект описан в работе /57/, где тетрагональность поверхностного слоя не исчезает до  $430^\circ\text{C}$ . Такая ситуация была объяснена присутствием тонкого слоя объёмного заряда /65/. Другая интерпретация /120/ оперирует с изменением композиции атомных слоёв вблизи поверхности, которые, вследствие противоположных сдвигов атомов  $Ti$  и  $O$ , становятся близкими по составу к  $TiO_2$ . При этом остаётся неясным, почему эффект увеличения  $c/a$  в тонком слое не проявляется в небольших кристаллах  $BaTiO_3$ , где роль поверхностного слоя должна быть значительной.

Электронномикроскопические и микроэлектроннографические исследования тонких ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ) плёнок титаната бария /69, 71, 74/ не обнаружили аномалий  $c/a$ , а также существенных отклонений в атомных смещениях от массивного материала. Это наводит на мысль либо об ошибочности экспериментов /48/, вследствие недостаточного разрешения электронной дифракции, как полагается в /69/, либо об эффекте, действующем в слое толщиной в несколько ангстрем. В то же время значительные структурные изменения поверхностного слоя могут быть вызваны приложенным электрическим полем /62/ из-за нелинейного распределения потенциала. Слой неоднородной деформации, вызванной ростом параметра  $c$  и уменьшением  $a$ , увеличивается с повышением поля. Этот факт может объяснить противоречия между электрофизическими и структурными исследованиями (первые обнаруживали аномалии в поверхностном слое, вторые - нет), а также между данными различных авторов относительно толщины аномального слоя.

В отличие от вышерассмотренной группы работ, исследова-

ния строения вакуумных конденсатов показывают принципиальную зависимость их структуры от условий синтеза. В зависимости от типа и температуры подложки, скорости конденсации, стехиометрии имеет место различная степень упорядочения, вариации размера, формы и ориентации зёрен /103, 107, 115, 121-123, 124, 221, 249-254/. При конденсации на холодную ( $t_{\text{комн}}$ ) подложку в плёнке  $\text{BaTiO}_3$  образуется неупорядоченная структура, следствием чего является диффузное размытие дифракционных линий рентгенограмм и электронограмм. Долгое время не было ясно, что представляет собой структура такой плёнки: результат неупорядоченных смещений атомов из их нормальных положений в пределах каждой элементарной ячейки (собственно аморфное состояние), либо нормальную атомную конфигурацию в пределах нескольких ячеек с нарушением дальнего порядка (высокодисперсное состояние). Прямое исследование структуры методом радиального распределения (рис. 3) в сочетании с просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения /125, 222/ позволило установить, что плёнка состоит из разориентированных областей размером в несколько десятков ангстрем. Внутри каждой области сохраняется перовскитовый мотив, но межатомные расстояния несколько отличаются от их значений в кристаллической плёнке (до 5%). В аморфных плёнках с избытком бария структура значительно меняется /126/.

Основным инициатором структурного упорядочения, приводящего к кристаллизации, является температура. Термическое воздействие на конденсат может быть оказано во время роста или в дальнейшем. Характер кристаллизации в обоих случаях различен, и требуется разный уровень температуры для одинаковой степени кристаллизации: при последующем отжиге температура должна быть выше на несколько сотен градусов, чем температура подложки во время конденсации /103, 125, 127/. Процесс формирования структуры плёнки  $\text{BaTiO}_3$  на подогретой подложке исследован многими авторами /115, 121, 123, 125, 128, 161/. При некоторой температуре подложки (130 - 500°C), зависящей от её типа, скорости конденсации,

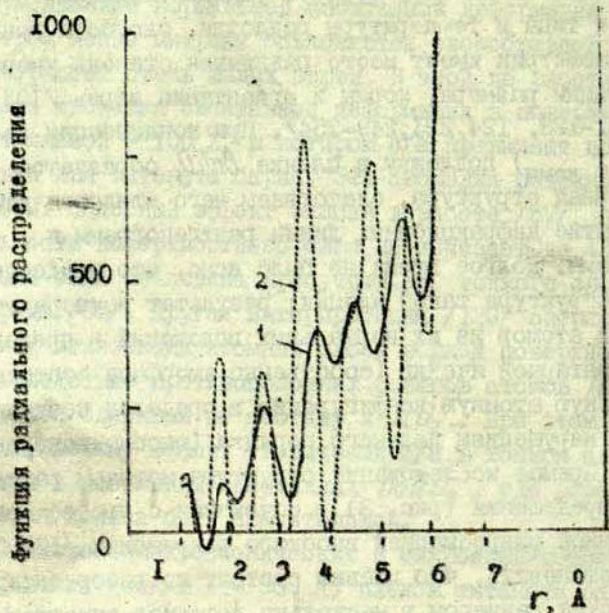


Рис. 3. Кривая радиального распределения атомов в неупорядоченном (1) и кристаллическом (2) конденсатах титаната бария (по данным /125,127/).

остаточной атмосферы, в неупорядоченной матрице начинают разрываться кристаллиты обычно прямоугольной формы. С повышением температуры кристаллиты растут, заполняют матрицу, и терпят кристаллографическую огранку в плоскости плёнки. Ориентация этих образований на подложках ионных кристаллов, как правило,  $\langle 100 \rangle \parallel \langle 100 \rangle$ . Отмечены также  $\{111\}$ -двойники на подложке  $\text{LiF}$  /129/, и ориентация  $\langle 111 \rangle \parallel \langle 111 \rangle$  на платиновой фольге /35/. В кристаллических областях межатомные расстояния в псевдокубическом приближении близки к значениям для массивного кристалла /125,127,222/. Таким

образом, конденсат, полученный на нагретой подложке, обладает характерной микроструктурой: монокристалльными участками, расположенными в неупорядоченной матрице. В ряде случаев монокристалльные "островки" имеют одинаковую азимутальную ориентацию, создавая эффект эпитаксии /115, 125, 127-129/.

Причины неполного заполнения матрицы монокристалльными блоками кроются в значительной дефектности этой части конденсата, не устраняемой температурным воздействием. Дефектность вызвана прежде всего нестехиометрией плёнки, примесями материала испарителя, а также другими причинами /104, 125/. Часть дефектов служит центрами образования участков с беспорядочной ориентацией.

Последующая термообработка конденсатов, полученных на холодной подложке, обеспечивает более однородную кристаллизацию, которая рентгенографически выявляется, начиная от  $t = 500-1000^{\circ}\text{C}$  /103, 122, 125, 130/. Отжиг при  $t = 1200-1400^{\circ}\text{C}$  способствует упорядочению структуры, прохождению перехода из кубической в тетрагональную модификацию, росту зёрен, которые, в зависимости от толщины плёнки, могут достигать размеров от десятых долей микрона до десятков и сотен микрон /104, 125, 133, 134, 161/. Негативное действие высокотемпературного отжига заключается в росте кристаллов примесей, находившихся после конденсации в мелкодисперсном состоянии в матрице /125, 131/, а также в образовании полостей между кристаллитами, вследствие интенсивных процессов коалесценции /122, 125, 130/.

Полученные конденсаты имеют поликристаллическую, либо ориентированную структуру с направлением текстуры  $\langle 100 \rangle$  либо  $\langle 111 \rangle$  /85, 103, 104, 110, 134, 135/.

Высокая степень упорядоченности не всегда гарантирует возникновение в конденсате спонтанной деформации. Во многих работах /80, 103-105, 111/ указывается на образование кубической, а не тетрагональной фазы при комнатной температуре. По-видимому, переход от неупорядоченного состояния к тетрагональной структуре идёт через кубическую мо-

дификацию. В массивном титанате бария превращение кубической ячейки в тетрагональную происходит при  $t = 800-1050^{\circ}\text{C}$  /104, 118, 125/, в тонких конденсированных слоях переход затормаживается, так что даже после обжига при  $t = 1200-1300^{\circ}\text{C}$  в отдельных областях пленки  $c/a = 1,00$  /103, 105/. Закалка высокотемпературной кубической фазы в пленках объясняется значительной степенью переохлаждения в процессе конденсации /80, 131, 136/. Величина спонтанной деформации в тонких слоях, как правило, близка к нормальному значению ( $\sim 1\%$ ) /103-105, 123, 132/, хотя возможность вариации  $c/a$  в некоторых случаях не исключена /134/.

Абсолютное значение периодов элементарной ячейки в пленках  $BaTiO_3$  обычно близко к параметрам массивного материала в псевдокубическом приближении. При  $t_{\text{комн}}$   $a = 4,01 \pm 0,02 \text{ \AA}$  /105, 132/,  $4,000-4,030 \text{ \AA}$  /104/,  $3,99-4,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$  /125/. В работе /105/ отмечено увеличение периода на 2% после конденсации на подложку при  $t = 900^{\circ}\text{C}$  (рис. 4).

В целом, следует подчеркнуть, что недостаточное разрешение рентгенограмм конденсатов не позволяет проводить строгий анализ мультиплетности линий и прецизионные измерения параметров. Поэтому возможно, что тонкие структурные эффекты выпадают из поля зрения.

### 2.2.2. Композиция

Проблемам состава, особенно существенным для конденсированных плёнок, в течение долгого времени не уделялось достаточного внимания. Есть основания полагать, например, что стехиометрия тонких слоев, полученных в часто цитируемых работах /137, 138/, была замтно нарушена. Подавление сегнетоэлектрического поведения вследствие несовершенства состава и структуры конденсатов маскирует размерный эффект. Пробел в исследовании композиции тонких слоев титаната бария был, вероятно, вызван отсутствием надлежащей измерительной техники. В последние годы с развитием электронно-зондового анализа стали возможными разнообразные микро-рентгеноспектральные исследования тонких конденсатов

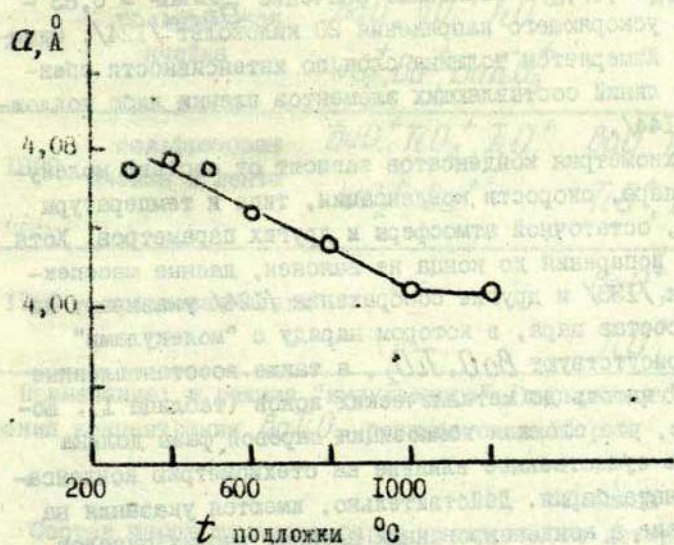


Рис. 4. Зависимость периодов элементарной ячейки (в псевдокубическом приближении) пленок титаната бария от температуры подложки (по данным /105/)

(локальный и тотальный состав, распределение элементов, толщина и др.). Разработаны методы как абсолютного определения стехиометрии через концентрации отдельных элементов пленки /I39, I40/, так и относительные более простые методы, в которых композиция пленки сравнивается с эталонной через отношение интенсивностей спектральных линий /I24, I41/. Для  $BaTiO_3$  удобно использовать отношение линий  $BaL_{\alpha}$  и  $TiK_{\alpha}$ . Эталонное значение  $\frac{I_{BaL_{\alpha}}}{I_{TiK_{\alpha}}} = 0,83 \pm 0,05$  для ускоряющего напряжения 20 киловольт /I24/. Одновременно измеряется толщина слоя по интенсивности спектральных линий составляющих элементов пленки либо подложки /I41-I44/.

Стехиометрия конденсатов зависит от состава молекулярного пара, скорости конденсации, типа и температуры подложки, остаточной атмосферы и других параметров. Хотя механизм испарения до конца не выяснен, данные масспектрометрии /I33/ и другие соображения /I24/ указывают на сложный состав пара, в котором наряду с "молекулами"  $BaTiO_3$  присутствуют  $BaO$ ,  $TiO_2$ , а также восстановленные "осколки" вплоть до металлических ионов (таблица I). Естественно, что сложная композиция паровой фазы должна оказывать существенное влияние на стехиометрию конденсатов титаната бария. Действительно, имеются указания на присутствие в конденсированных пленках высших окислов  $BaO \cdot n TiO_2$  ( $n = 2+4$ ),  $Ba_2TiO_4$ ,  $BaWO_4$  /I03, I22, I45/, избытка окиси бария /I04, I32/. Подробно нестехиометрия в конденсатах  $BaTiO_3$ , изготовленных дискретным испарением, исследовалась в работах /I24, I25, I46/. Независимо от параметров конденсации в пленках имеется различная степень избытка бария ( $\frac{I_{BaL_{\alpha}}}{I_{TiK_{\alpha}}} > 0,8$ ), которая оказывает неблагоприятное воздействие на микроструктуру, выделяясь в виде каплеобразных включений. Если испарять материал с некоторым предварительно синтезированным избытком титана /I16/, то окислы, богатые титаном, распределяются в матрице, не препятствуя росту кристаллов перовскитовой фазы  $BaTiO_3$ . Это объясняется кристаллизацией  $BaTiO_3$  в широкой области существования согласно фазовой диаграмме  $BaO-TiO_2$  /I47/. Благоприятная роль избытка титана, хотя и без объяснения

Таблица I-а

Состав паров титаната бария в "стационарном" режиме, измеренный методом масспектрометрии (по данным /133/)

Температура испарения, °С	Материал испарителя	С о с т а в	
		эффузионная камера	открытая поверхность
2200	вольфрамовая ячейка	$BaO^+$ , $TiO_2^+$ , $TiO^+$ $WO_2^+$ , $Ba^+$ , $BaTiO_3^+$	-
1820	вольфрамовая ячейка и лента	$BaO^+$ , $TiO_2^+$ , $TiO^+$ $WO_2^+$ , $Ba^+$	$BaO^+$ , $TiO_2^+$ , $TiO^+$ , $Ba^+$
1980	иридиевая лента	-	$BaO^+$ , $TiO_2^+$ , $TiO^+$ , $Ba^+$

Примечание: в режиме "импульсного" (дискретного) испарения концентрации  $BaTiO_3^+$  повышается в 10 раз.

Таблица I-б

Состав паров титаната бария, испаренного дискретным методом, измеренный масспектрометрически (по данным /259/ и библиографии в ней)

Ионы	$Ba^+$	$BaO^+$	$TiO^+$	$TiO_2^+$	$BaTiO_2^+$	$BaTiO_3^+$	$WO_3^+$	$WO_2^+$
ОТНОСИТ. ИНТЕНСИВН.	0,8	1,0	0,3	0,1	0,06	0,1	0,1	0,09

причин, отмечалась также в работах /103,220/ для пленок, полученных испарением из отдельных источников  $BaO$ ,  $TiO_2$ , а также методом Фельдмана /102,158/. Пленки с избыточным титаном ( $\frac{J_{Ba}}{J_{Ti}} = 0,3+0,8$ ) обладают достаточно совершенной структурой и сегнетоэлектрическим поведением. Идентификация примесей удается после высокотемпературного отжига. Как результат локальных флуктуаций, в конденсатах  $BaTiO_3$  обнаружены  $BaO$ ,  $Ba_2TiO_4$ ,  $BaTi_2O_5$ ,  $BaTi_3O_7$ ,  $BaTi_4O_9$ , а также иногда примесь материала испарителя. Общий анализ проблемы стехиометрии конденсатов  $BaTiO_3$  /146/ показывает, что получение строго стехиометрического состава является, по-видимому, крайне трудной задачей. Кроме нарушения пропорции по  $Ba$  и  $Ti$  в пленках нередко образуется дефицит по кислороду, который частично теряется при испарении исходного порошка и частично при конденсации, в особенности на горячую подложку. Следствием потери кислорода является восстановление части  $Ti^{4+}$  с образованием "дефектных электронов" и увеличением электронной проводимости. Кислородный дефицит устраняется отжигом пленки на воздухе или в кислороде при температурах до  $500^\circ C$ .

### 2.2.3. Дефекты строения

Пленки, в особенности полученные путем конденсации, содержат значительное количество структурных дефектов. Попытка систематизации несовершенств решетки вакуумных конденсатов титаната бария сделана в /125/.

В процессе изготовления образуются дефекты точечного, линейного и пространственного типов. К первому типу относятся: а) смещенные из нормальных позиций атомы, "замороженные" при конденсации на холодную подложку, б) примесные атомы, в том числе "лишние" атомы структуры, вследствие нестехиометрии (локальный рентгеноспектральный анализ выявляет от 0,1 до 1% вес. материала испарителя), в) кислородные вакансии, образующиеся в восстановительных условиях конденсации. К другим типам несовершенств следует отнести границы между кристаллитами и неупорядоченной матрицей, между зернами, а также микроскопические трещины, возникающие в результате релаксации микронапряжений, и полости вследствие процессов коалесценции.

Дефекты структуры через различные механизмы ухудшают, а в ряде случаев подавляют сегнетоэлектрические свойства тонкого слоя. Следует полагать, в частности, что торможение перехода из кубической структуры конденсата в тетрагональную /80/ вызвано дефектами точечного типа. По-видимому, существует аналогия между кубической фазой пленок и радиационно-индуцированной кубической модификацией титаната бария, возникающей после нейтронного облучения выше пороговой дозы  $\sim 10^{18}$  н/см<sup>2</sup> /148-151/. Эта фаза не имеет низкотемпературного перехода в поляризованное состояние и, видимо, не обладает сегнетоэлектрическими свойствами /148/. Причиной перехода в кубическую фазу и стабилизации последней называются точечные дефекты, образовавшиеся после смещения атомов. Только длительный отжиг при  $t = 1100-1200^\circ\text{C}$  возвращает материалу тетрагональную структуру /150/. При этом часть дефектов не отжигается, о чем свидетельствует факт некоторого увеличения параметров решетки. Можно полагать, что подобные процессы имеют место и в конденсатах.

#### 2.2.4. Доменная конфигурация

Условия наблюдения доменов в поликристаллических вакуумных конденсатах осложнены малым размером зерен, в которых однодоменное состояние может быть энергетически выгоднее /2/. В ряде случаев, однако, удалось наблюдать расщепление точечных рефлексов электронограмм, указывающее на  $90^\circ$  А-домены /117/, а также непосредственно фиксировать доменные границы в крупных зернах конденсатов /133/.

Более детально доменная структура тонких слоев титаната бария изучалась методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Используя методику химического утоньшения монокристаллов, авторы /69/ наблюдали  $90^\circ$ - и  $180^\circ$ -домены в тетрагональной фазе и объяснили природу контраста доменных границ дифракционными эффектами. Найденная ими толщина доменных стенок оценивается для  $90^\circ$ -доменов в 200 Å, для  $180^\circ$ -доменов - 50 Å, что сопоставимо с теоретическими значениями: 50-100 Å и 5-20 Å соответственно /225/.

В серии работ /152-155/ были получены подобные результаты, кроме того, отмечалось увеличение коэрцитивного поля и появление при  $t_{\text{комн.}}$  низкотемпературных ромбической и ромбоэдрической модификаций. Подробные исследования при низких температурах, включая измерения под полем, проведены в работах /74, 95, 156, 157, 191/. Ширина  $90^\circ$  границы оказалась равной 50-100 Å, наименьшая ширина доменов  $\sim 500$  Å. В отличие от данных предшествующей группы работ, низкотемпературные фазы при  $t_{\text{комн.}}$  не были обнаружены. Эти модификации наблюдались при низких температурах, для них установлены  $60^\circ$ -,  $90^\circ$ -,  $120^\circ$ - и  $180^\circ$ -доменные границы (ромбическая фаза) и  $70^\circ$ -,  $110^\circ$ -,  $180^\circ$ -границы (ромбоэдрическая фаза). Отмечалось, что скорость движения  $180^\circ$ -границы доменов тетрагональной фазы меньше измеренной другими методами, что связывалось со специфической поверхностных явлений. Авторам удалось фиксировать структуру границ, разделяющих А-домены, поляризованные "голова к голове", ее ширина  $\sim 600$  Å.

При исследовании поверхности кристаллов титаната бария в растровом электронном микроскопе /64/ удалось разделить контраст поверхностных зарядов (доменная конфигурация) и топографии поверхности. Сравнение оптических наблюдений доменов в глубине кристалла с электронномикроскопическими, проведенными в режиме вторичной эмиссии (поверхностные домены), выявило ряд отличий, которые, по мнению авторов, свидетельствуют в пользу существования поверхностного слоя сегнетоэлектрической природы. Ранее к аналогичному выводу пришел автор /255/, изучивший поверхность кристаллов  $\text{BaTiO}_3$  методом электронного зеркала.

### 2.2.5. Сегнетоэлектрические свойства

Величины спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости и потерь, коэрцитивного поля и других электрофизических параметров пленок титаната бария, по данным разных авторов, плохо согласуются между собой (табл.2). Это объясняется необычно большой чувствительностью свойств тонкого слоя к предистории (технологии изготовления, нанесения электродов и их материалу, условиям изме-

Таблица 2. Некоторые сегнетоэлектрические параметры пленок титаната бария

№	Метод получения	Структура	Толщина мк	Диэлектрическая проницаемость при $t$ комн.	Диэлектрические потери при $t$ комн.	Частота Гц	Спонтанная поляризация при $t$ комн. $\frac{\text{мк-кул}}{\text{см}^2}$	Коэффициентное поле кв/см	Пробойное напряжение кв/см	Источник
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II
1	Расплав	монокр.	20	4000-6000	-	50	-	-	-	/159/
2	"	"	2-100	100-1000	-	-	2-2,5	-	-	/91/
3	Травление	"	1-100	600-5000 (при 125 С)	-	$2-200 \cdot 10^3$	-	-	-	/248/
4	"	"	3,5-97	-	-	-	5-25	10	-	/162/
5	Седиментация с послед. отжигом	"	6,7-38,5	500-2000	-	$10^3$	1-4,5	-	-	/85/
6	Электрофорез	поликрист.	0,5-180	$\leq 820$	0,01	-	-	-	-	/166/
7	Вакуумная конденсация	"	2,7	50-1200	-	-	-	7,5	100	/161/
8	"	"	10	$\geq 100$	-	-	-	2	-	/160/
9	"	"	1,5	300	0,1-0,2	-	0,5-1	-	-	/130, 145/
10	"	"	5-7	1100	0,02-0,03	-	-	-	-	/133/
II	"	"	0,1-1	20-1330	0,04-0,26	$10^3$	-	-	$10^2-10^3$	/103/

Таблица 2 (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12	Вакуумная конденсация	текстур.	< I	I580	0,04	-	10	100	-	/109/
13	"	поликрист., текстур.	I-12	400-1200	0,02-0,05	$10^3$	I-14	-	$5 \cdot 10^2 - 10^3$	/134/
14	"	поликрист.	0,08-2	28-270	-	$1,5 \cdot 10^6$	5,4-6,4	20	100	/163,132/ /50/
15	"	текстур.	$\geq I$	-	-	-	несколько единиц	60-80	-	/135/
16	"	поликрист., текстур.	0,5-10	200-600	-	-	9-16	20-40	-	/104/
17	"	"	0,8-1,2	20-130	0,05-0,15	$10^3$	-	-	-	/110/
18	"	поликрист.	2	I700	0,018	$10^3$	0,2	-	-	/105/
19	"	"	0,2-1,25	110-215	0,02-0,05	$10^3$	-	-	>100	/113,164/
20	"	"	-	150-1500	0,02-0,5	$10^3 - 10^6$	-	-	-	/165/
21	"	"	0,05-1	400-1500	-	-	-	-	-	/167/
22	"	поликрист., текстур.	3-10	400-1200	0,02-0,05	$2 \cdot 10^3$	8-12	-	-	/168/
23	"	поликрист.	0,5-10	10-2000	-	-	-	-	-	/108/
24	"	"	0,2-1,0	50-350	0,02-0,08	$10^3$	-	-	>100	/111/
25	"	"	0,5	300	0,5	$10^3$	-	-	-	/124/
26	"	"	0,3	1200	0,4	$10^3$	9	-	-	/125/
27	"	"	0,01-0,5	30-1000	0,4-0,5	$10^3 - 10^4$	2-10	-	-	/36/
28	"	"	0,1-0,35	176-1020	0,05-0,12	$10^3$	-	-	$5 \cdot 10^2$	/219/

рений). Необходимо четко разграничивать эффекты технологии, определяющие степень структурной дефектности пленки, и размерные эффекты.

### 2.2.5.1. Влияние структурных несовершенств

"Ухудшение" сегнетоэлектрических свойств тонкого слоя по сравнению с исходным титанатом бария (снижение спонтанной поляризации, увеличение коэрцитивного поля, диэлектрических потерь, размытие фазового перехода и т.д.) вызвано прежде всего "разбавлением" сегнетофазы областями, не способными, либо ограниченно способными к переполяризации: участками решетки с нулевой спонтанной деформацией, нестехиометрическими фазами, посторонними включениями /80, 125, 146, 162/.

Величина диэлектрической проницаемости пленок существенно зависит от процессов релаксационной поляризации различной природы и поверхностных состояний /170, 248/. Мономолекулярные газовые и органические пленки на поверхности сегнетоэлектрика формируют поверхностные слои с нестабильными характеристиками. Удаление этих слоев перед нанесением электродов обеспечивает достаточную воспроизводимость свойств /248/. Роль релаксационных механизмов проявляется в характерной для конденсаторов низкочастотной дисперсии  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  /103, 108, 137, 161, 170, 219/. Уменьшение диэлектрической проницаемости с повышением частоты может быть значительным (рис.5).

Характер сегнетоэлектрического фазового перехода в тонком слое, особенно в конденсированном, выражен не столь резко, как в массивном  $\text{BaTiO}_3$ . Степень размытия определяется гетерофазными флуктуациями композиционной (в случае конденсаторов) или иной природы. Однако за исключением образования твердого раствора в конденсатах на основе  $\text{BaTiO}_3$ , температура Кюри ( $120^\circ\text{C}$ ) в пределах  $5-10^\circ$  сохраняется /36, 145, 158, 168, 248/. Этот факт указывает на существование в конденсатах, наряду с дефектными участками, высокоупорядоченных областей со спонтанной деформацией, близкой к нормальной ( $c/a = 1,01$ ). Таким образом, структурные дефекты в конденсатах, в отличие от радиационных нарушений распределены на уровне элементарных ячеек не по-

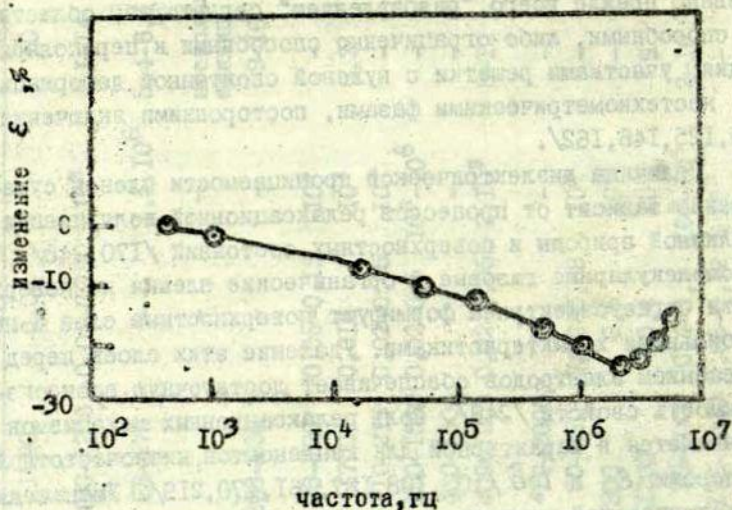


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости конденсата  $BaTiO_3$  от частоты (по данным /108/).

могено. Именно этим обстоятельством можно объяснить различное поведение  $T_K$  в пленках и облученных массивных сегнетоэлектриках. Дефекты в конденсатах влияют на степень размытия фазового превращения, не изменяя существенно  $T_K$ , эти же неперфекты в случае радиации поражают каждую ячейку, вызывая уменьшение  $C/d$  и заметный сдвиг  $T_K$  в сторону меньших температур.

### 2.2.5.2. Размерные эффекты в пленках

Ниже рассматриваются результаты исследований электрофизических параметров тонких слоев, которые можно трактовать как проявление размерных эффектов, хотя в ряде случаев полностью игнорировать технологические факторы, по-видимому, невозможно.

Зависимость от толщины диэлектрической проницаемости монокристалльных пленок, полученных методом утоньшения исследовалась в серии работ /37, 40, 91, 92, 159, 169, 248/. На раннем этапе был сделан вывод о возрастании  $\epsilon$  с утоньшением слоя /159/, однако, в последующих работах этих и других авторов показано, что зависимость  $\epsilon(d)$  линейна до  $d = 2,5-3,5$  мк, а ниже наблюдается отклонение от этой зависимости /37, 49, 79, 248/ (рис. 6). Снижение  $\epsilon$  в направлении нормали к пленке обусловлено уменьшением эффективной температуры Кюри-Вейсса /248/. Константа Кюри-Вейсса в диапазоне  $4000 \gg d \gg 1$  мк не зависит от толщины кристалла.

Коэрцитивное поле в тетрагональной фазе с уменьшением  $d$  растет /92, 169/, в низкотемпературных модификациях этот рост не столь велик. Обнаружено относительное увеличение  $P_S$  в тонком слое (до 6 мк) по сравнению с более толстой пленкой /91/, но позднее /92, 37/ эти же авторы констатировали слабую зависимость  $P_S$  от толщины для  $d \gg 1$  мк. По этим данным вплоть до 1 мк сохраняется тетрагональность и переполяризация в разумных полях. При этом абсолютное значение спонтанной поляризации, по сравнению с массивным  $BaTiO_3$ , заметно уменьшено. Уменьшение  $P_S$  в пленках, изготовленных осаждением с последующим спеканием, обнаружили также авторы /85/, хотя, по-видимому, в этом случае дефекты играли заметную роль. В /162/ в слоях с

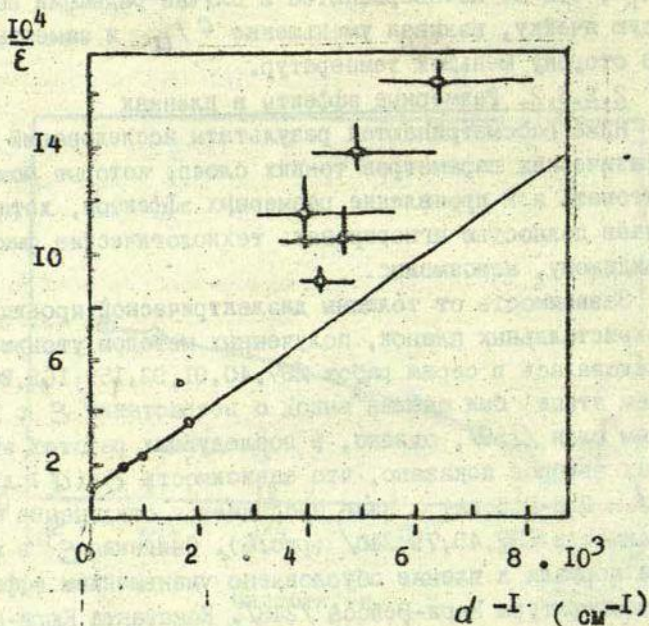


Рис.6. Зависимость диэлектрической проницаемости монокристалльных пленок  $BaTiO_3$ , полученных травлением, от толщины (по данным /248/).

$d \leq 10$  мк, полученных травлением, установлено монотонное падение спонтанной поляризации с толщиной (рис.7).

Сглаживание зависимости  $\epsilon(t)$  с уменьшением толщины отмечается в работе /91/, при этом в больших полях наблюдается возрастание  $\epsilon$  вплоть до  $d \sim 1$  мк. Для этой толщины максимум  $\epsilon(t)$  при  $t = 120^\circ\text{C}$  исчезает, но в более сильном поле вновь появляется, хотя и в размытом виде. Существенным является сохранение  $T_K \sim 120^\circ\text{C}$  для  $d \gg 1$  мк /40/.

В /92/ обнаружено изменение характера максимума  $\epsilon(t)$  вблизи  $120^\circ\text{C}$  с уменьшением  $d$ . Этот пик сглаживается, в то время как остальные пики мало меняются и начинают исчезать только при меньших толщинах. Авторы объясняют это меньшим полем насыщения низкотемпературных фаз, которое необходимо для включения нелинейного механизма. Подобное наблюдалось в более тонких слоях, изготовленных конденсацией /36/ (рис.8). Аномалия  $\epsilon(t)$  для вакуумного конденсата  $\text{BaTiO}_3$  толщиной  $100 \text{ \AA} \pm 20$  в области  $120^\circ\text{C}$  полностью сглажена, в то время как оба низкотемпературных максимума сохраняются.

Следует подчеркнуть, что повышенная дефектность конденсированных слоев не исключает использования их для исследования размерных эффектов, например, зависимости диэлектрических параметров от толщины. Набор различных толщин пленок, полученных в близких условиях конденсации (одинаковая степень дефектности), дал возможность определить зависимость  $P_S(d')$  в интервале  $100 \text{ \AA} \leq d' \leq 1500 \text{ \AA}$  /36/ (рис.9). При комнатной температуре  $P_S$  уменьшается с толщиной от  $\sim 10$  мккул/см<sup>2</sup> ( $d' \gg 1500 \text{ \AA}$ ) до  $\sim 0$  для  $100 \text{ \AA}$ . В этой работе удалось получить, по-видимому, наиболее тонкие сегнетоэлектрические слои: 100-200  $\text{ \AA}$ .

### 2.2.5.3. Размерные эффекты в малых частицах

Диэлектрическая проницаемость тонкозеренной керамики титаната бария возрастает, что объясняется механизмом деполаризующего поля /35/, либо внутренними напряжениями /42/. Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к уменьшению  $P_S$  /48/ из-за невозможности образования в частице замкнутой конфигурации доменов. Одновременно  $T_K$  для

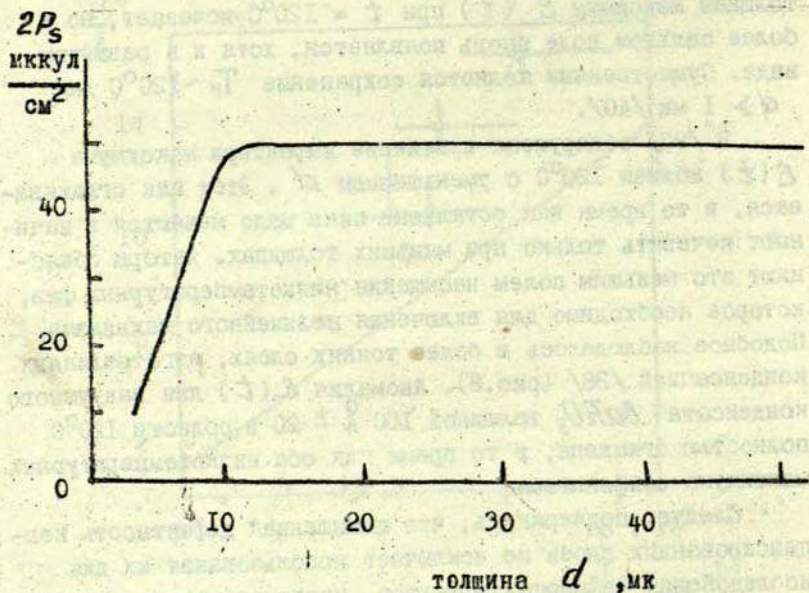


Рис. 7. Зависимость  $P_s(d)$  монокристаллической пленки  $\text{BaTiO}_3$ , полученной травлением (по данным /162/).

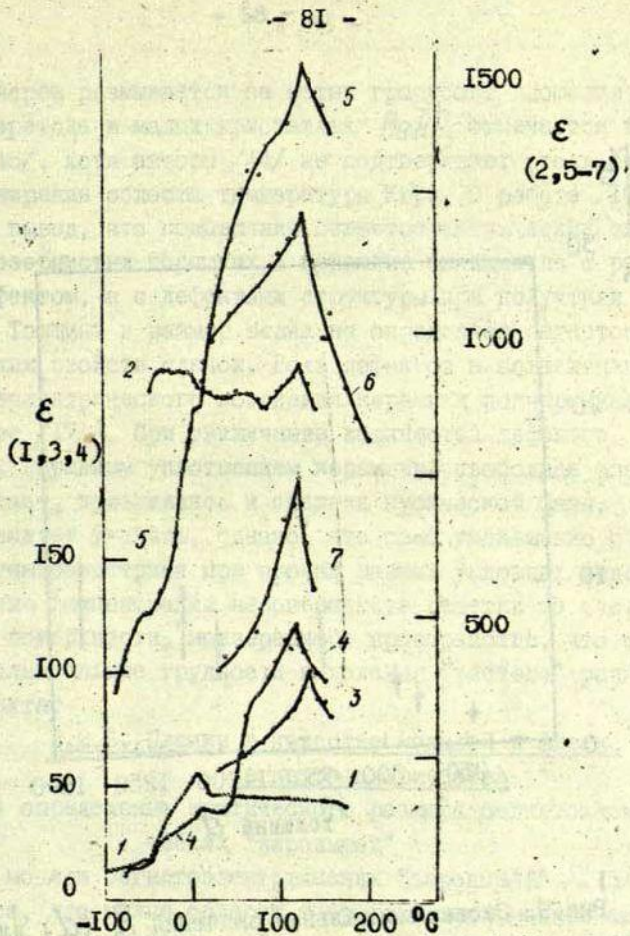


Рис.8. Температурная зависимость  $\epsilon(t)$  конденсаторов титаната бария различных толщин: 1 - 100 Å, 2 - 230 Å, 3 - 430 Å, 4 - 450 Å, 5 - 680 Å, 6 - 800 Å, 7 - 5000 Å

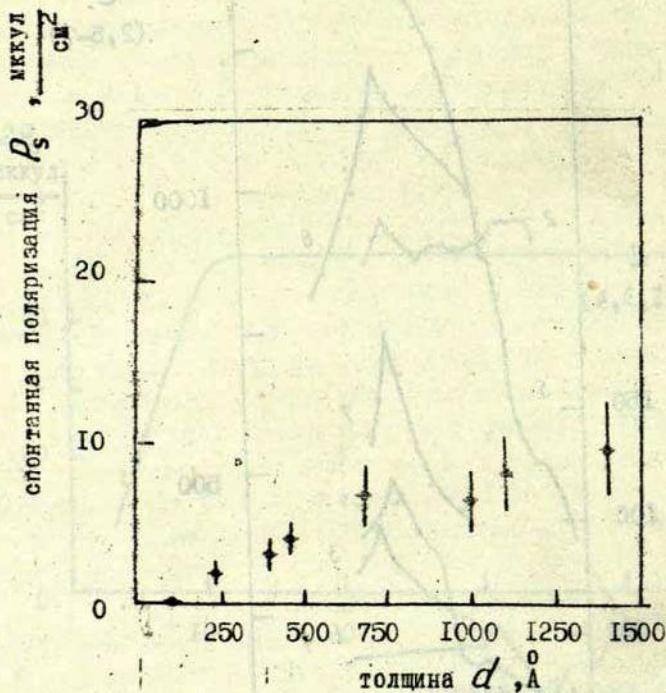


Рис.9. Экспериментальные значения  $P_s(d)$  для конденсаторов титаната бария (по данным /36/)

таких зерен размывается на сотни градусов. Аномалии фазового перехода в малых кристаллах  $BaTiO_3$  отмечаются также в /44, 45/, хотя авторы /44/ не подтверждают столь большого расширения области температуры Кюри. В работе /104/ сделан вывод, что подавление сегнетоэлектрических свойств в мелкозернистых порошках и керамике связано не с размерным эффектом, а с дефектами структуры при получении материала. Толщина и размер зерна не определяет сегнетоэлектрических свойств пленок. Роль дефектов в подавлении сегнетоэлектрического поведения керамики подчеркивается в работе /171/. При увеличении количества дефектов, вызванных взрывным уплотнением керамики, свободная энергия возрастает, приближаясь к энергии кубической фазы.

Следует указать, однако, что само уменьшение размеров сегнетоэлектрика при прочих равных условиях ведет к повышению концентрации несовершенств решетки за счет вклада поверхности, межзеренного пространства, что создает дополнительные трудности выделения "чистого" размерного эффекта.

#### 2.2.6. Пленки в качестве моделей в физике сегнетоэлектричества

- а) определение критического размера сегнетоэлектрических "зародышей"

В модели сегнетоэлектрических "зародышей" /175/ предполагается, что малые области тетрагональной модификации возникают в глубокой парафазе, растут с уменьшением температуры до  $T_K$ , достигая критического размера, и ниже перерастают в систему  $180^\circ$ -доменов. Учитывая, что ограничение роста "зародышей" естественными границами зерен до критической величины (при условии существования таковой) должно привести к подавлению "нормального" сегнетоэлектрического поведения (размерный эффект), в работе /172/ была сделана попытка экспериментального определения критического размера в титанате бария. Конденсированные пленки, в которых имеется возможность широкой вариации величины зерна от десятков ангстрем до сотен микрон, представляют собой уникальные модели для таких исследований.

На рис.10 приведены результаты диэлектрических изме-

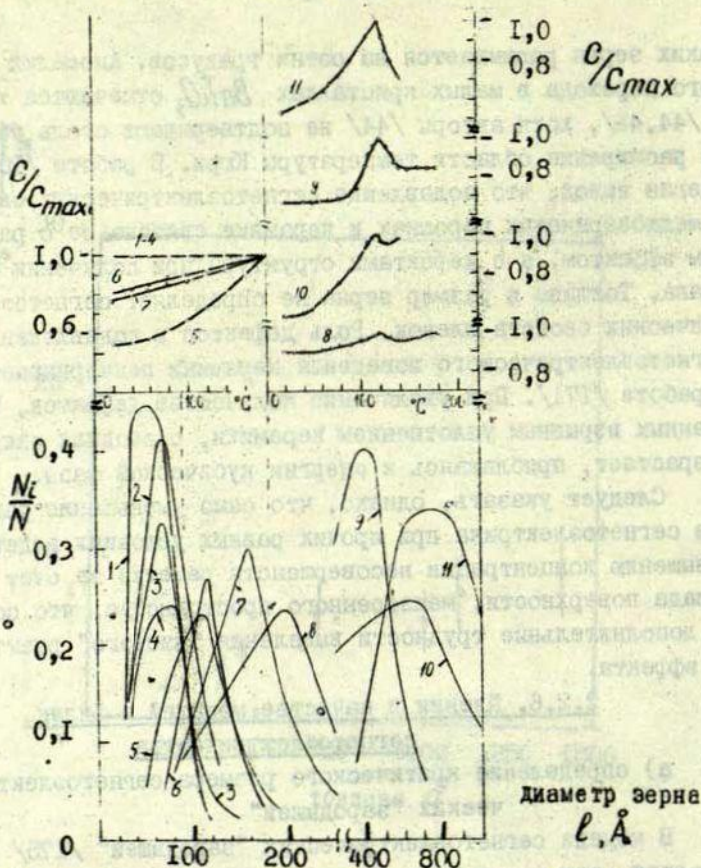


Рис.10. Распределение зерен по размерам  $\frac{N_i}{N}$  ( $l$ ) и температурные зависимости относительной емкости  $\frac{C}{C_{max}}$  ( $t$ ) в конденсатах титаната бария (по данным /172/).

рений пленок с разным средним размером зерна, из которых следует, что существует предельное значение величины зерна 180-250 Å, которое можно сопоставить с критическим "зародышем". Критический размер, установленный экспериментально, хорошо коррелирует с величиной областей флуктуационной природы в районе  $T_K$ , обнаруженных Кенцигом /176/ и теоретически рассчитанных в ряде работ /177-180/.

б) определение групповой скорости фононов сегнетоэлектрической моды

Изменением объемных колебаний в тонких сегнетоэлектрических слоях объясняется уменьшение диэлектрической проницаемости /37/. При таком подходе экспериментальное исследование размерного эффекта в пленках позволяет определить некоторые параметры динамической модели для областей спектра, где методы СВЧ и нейтронной спектроскопии не эффективны. Из данных по диэлектрической проницаемости монокристалльных пленок титаната бария было получено высокое значение скорости фононов  $\sqrt{B} \sim 10^7$  см/сек (B - константа, связанная с дальнедействующими силами в динамической теории) /248/.

Резюмируем результаты исследований сегнетоэлектрических свойств тонких слоев титаната бария.

1. Независимо от способа изготовления с уменьшением толщины зависимость  $\epsilon(t)$  сглаживается при сохранении  $T_K \sim 120^\circ\text{C}$ . Спонтанная поляризация уменьшается, а коэрцитивное поле возрастает.

В монокристалльных пленках имеет место зависимость  $\epsilon \sim d$ , по крайней мере, до толщин 2,5-3,5 мк. В конденсатах значения  $\epsilon$  могут варьироваться в широких пределах в зависимости от релаксационных процессов различной природы, дефектных участков с низкой  $\epsilon$ , примесей.

2. Причиной этих изменений являются два фактора: несовершенство строения и специфическое действие размерных эффектов, природа которых рассмотрена в главе I. Основные экспериментальные результаты качественно объясняются теоретическими представлениями.

3. В соответствии с теоретически предсказанными критическими явлениями обнаружен эффект подавления сегнето-

электрических свойств при уменьшении зерна конденсата ниже 180-250 Å. Это значение хорошо согласуется с размерами областей Кендига и может рассматриваться как предельный, критический размер сегнетоэлектрического "зародыша" титаната бария.

4. В ряде случаев специфика тонкослойных объектов оказывается эффективной для исследований общих проблем физики сегнетоэлектричества.

### 2.3. Пленки твердых растворов на основе титаната

#### бария

Характеристики пленок твердых растворов  $Ba(TiSr)O_3$  ( $BaSr)TiO_3$  толщиной 10-500 мк, полученных методом шликерного литья, изучались в работах /79,181,182/. Пленки толщиной 30-35 мк изготовлены шлифованием /183/, толщиной от 40 мк и толще - травлением /184/, с  $d \sim 80$  мк - методом катафореза /185/. При  $d \geq 30$  мк коэффициент нелинейности,  $\epsilon$ ,  $P_S$  остаются высокими /181,182/. Если  $d < 30$  мк, коэффициент нелинейности и др. параметры снижаются. С уменьшением толщины от 500 мк снижается управляющее напряжение, что позволяет использовать пленочные нелинейные элементы на основе  $BaTiO_3$  в схемах на полупроводниках /79/. Обнаружены СВЧ дисперсия в сегнетоэлектрической фазе и сохранение закона Кюри-Вейсса в парафазе /183/. Некоторые оптические характеристики толстых пленок с 25% Sr приведены в /184/.

Доменная конфигурация в пленках, полученных травлением монокристаллов, исследовалась методом электронной микроскопии /190/. Обнаружено множество дислокаций, которые вызваны напряжениями в образце. Доменное строение представляет собой муаровоподобный рисунок, в котором наблюдаются в основном  $90^\circ$ -границы. Структура доменов  $(BaSr)TiO_3$  стабильнее доменных картин чистого титаната бария, которые легко изменяются под электронным пучком. Стабильность увеличивается с ростом концентрации стронция, что, по мнению авторов, вызвано  $90^\circ$ -градусным доменным образованием, приводящим к минимуму энергии напряжения.

При изготовлении вакуумных конденсаторов твердых растворов возникают дополнительные проблемы, связанные со сте-

хиометрией. Противоречивость данных, полученных для конденсированных пленок, связана, прежде всего, с недостаточным контролем их состава и структуры. Так, в работе /137/ указано на увеличение диэлектрической проницаемости с уменьшением толщины от 1,6 мк до 0,1 мк, причем абсолютное значение  $\epsilon$  составляло несколько тысяч. В /138/ для подобных пленок получено  $\epsilon < 50$ . Правоту того или другого автора трудно установить, так как состав конденсаторов в обеих работах не контролировался и не исключено, что расхождение параметров вызвано именно этим обстоятельством. В работе /161/ получены пленки  $(BaSr)TiO_3$  толщиной 2-3 мк методом дискретного испарения и обнаружены аномалии  $\epsilon(t)$ , смещенные, по сравнению с чистым  $BaTiO_3$ , в сторону низких температур. В интервале  $10^2$ - $10^6$  гц наблюдалась низкочастотная дисперсия. Для пленки состава  $(Ba_{0.995}Sr_{0.005})TiO_3$  толщиной 2,4 мк при  $t_{комн.}$

$$\rho_s < 1 \text{ мккул/см}^2.$$

В серии работ /170, 186-188/ получены и исследованы вакуумные конденсаты  $(BaSr)TiO_3$  толщиной менее микрона. Структура и состав контролировались рентгенофазовым и локальным рентгеноспектральным анализами. Для коррекции избытка бария и стронция композиция исходного материала была взята с дефицитом по  $Ba, Sr$  /116/. Структура пленок была перовскитового типа с параметрами, близкими к исходному материалу без учета мультиплетности рентгеновских линий. Сегнетоэлектрическое поведение конденсаторов твердых растворов подтверждалось диэлектрическим гистерезисом, исчезающим при температурах выше фазовых переходов (пиков  $\epsilon(t)$ ) (рис. 11). Максимумы  $\epsilon(t)$ ; как и в массивных образцах, с увеличением содержания стронция сдвигаются в сторону низких температур (рис. 12). Предельная толщина пленки твердого раствора, где еще наблюдается переполяризация,  $\sim 700 \text{ \AA}$ . Установлено решающее влияние факторов структурного упорядочения и стехиометрии на сегнетоэлектрические свойства и показано, что дефектность структуры пленок инициирует релаксационные процессы. Спонтанная поляризация при этом сосуществует с релаксационной, вклад которой может быть достаточно велик. Характерным для этих

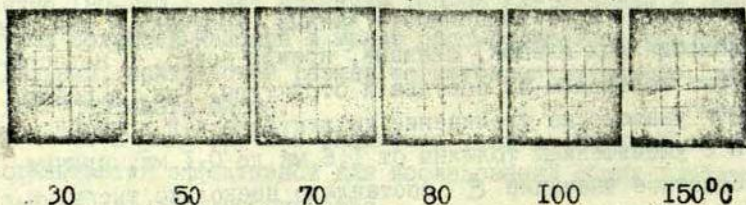


Рис. II. Температурная зависимость диэлектрического гистерезиса вакуумного конденсатора  $(Ba_{0,99}Sr_{0,01})TiO_3$ . Толщина 3000 Å, частота 50 гц.

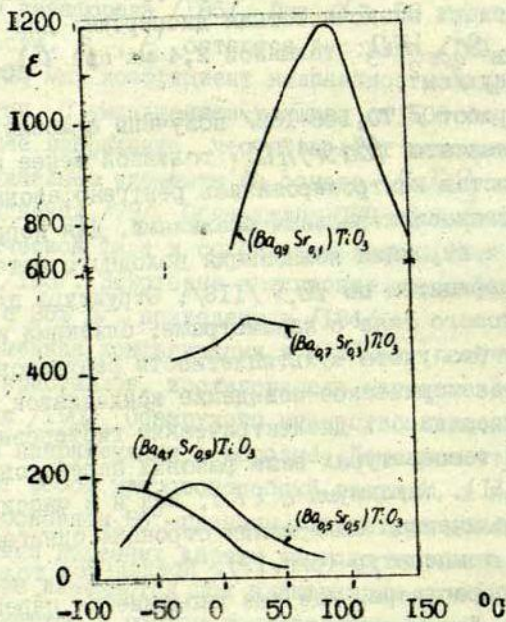


Рис. I2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пленок системы  $(BaSr)TiO_3$ . Толщина слоев 1000-5000 Å. Частота 1 кГц. По данным /186,188/.

пленок является большое значение  $tg\delta$  (десятые - единицы на низких частотах), низкочастотная дисперсия, размытие фазовых переходов.

Конденсаты  $(BaCa)TiO_3$ ,  $Ba(TiSn)O_3$ ,  $Ba(TiZr)O_3$ ,  $(BaLa)TiO_3$  исследованы в работах /94, 106, 187/. После термообработки в пленках, наряду с перовскитовой модификацией, обнаруживаются примеси  $BaO$ ,  $TiO_2$  и других фаз. При добавке 14%  $La$ ,  $Ca$   $T_K$  снижается до комнатной. При этом отличие  $\epsilon$  пленки от массивного материала не превышает 5%, а диэлектрические потери составляют 0,01-0,03. Для конденсаторов  $(BaLa)TiO_3$ , полученных катодным распылением /94/,  $\epsilon \sim 200$  (на частоте 1,5 кгц),  $tg\delta = 0,02$ , электрическая прочность  $\sim 10^5$  в/см.

## 2.4. Пленки других сложных окислов

### 2.4.1. $SrTiO_3$

Впервые о получении вакуумных конденсаторов титаната стронция в числе других перовскитов было сообщено в /115/. Более подробно тонкие слои, изготовленные катодным распылением, исследовал Пеннебейкер /112/. Он нашел, что для данного метода на свойства пленок оказывают влияние, главным образом, размер кристаллитов и давление кислорода. Хотя ряд свойств конденсаторов оказался подобным свойствам исходного материала, тем не менее величина  $\epsilon$  составила 65% значения массивного  $SrTiO_3$ , а потери были заметно выше. В работе /194/ пленки, полученные тем же методом, обнаружили зависимость  $\epsilon$  и  $tg\delta$  от толщины и пробивную прочность 500 кв/см.

Структура и свойства пленок титаната стронция толщиной 0,05-1 мк, изготовленных методом дискретного испарения, подробно исследованы в /195, 212, 213/. Основным параметром, определяющим стехиометрию по  $Sr$  и  $Ti$ , является скорость конденсации, превышение которой над оптимальной ( $\leq 1$  А/сек) ведет к избыточной концентрации стронция. Конденсация на нагретую подложку обуславливает заметные потери кислорода в пленке по сравнению с конденсатами на холодной подложке. Кислородный дефицит можно частично или полностью компенсировать последующим отжигом на воздухе либо в кислороде. В неупорядоченном состоянии пленка

представляет совокупность произвольно ориентированных областей размером несколько десятков ангстрем, внутри каждой области сохраняется перовскитовый мотив, но межатомные расстояния несколько отличны от массивного кристалла. При высокотемпературной обработке происходят процессы упорядочения, приводящие к кристаллизации. В кристаллическом состоянии параметры элементарной ячейки близки к исходным. В области низких температур поведение  $\epsilon(t)$  различно для неупорядоченных и кристаллических пленок. Для первых  $\epsilon$  медленно снижается с уменьшением температуры, для вторых - возрастает, хотя и более полого по сравнению с исходным кристаллом. При  $t = -100^\circ\text{C}$  на частоте 1 кГц  $\text{tg}\delta = 0,01-0,001$  в неупорядоченных пленках, пробивное напряжение  $\sim 10^6$  в/см.

#### 2.4.2. PbTiO<sub>3</sub>

Конденсаты толщиной 0,1-0,3 мк изготовлялись методом катодного распыления /197/. Чтобы достичь стехиометрии, в мишени содержание Pb не превышало 5%. Значения  $\epsilon$  этих пленок составляли несколько десятков. Более совершенные пленки, изготовленные тем же методом, имели диэлектрическую проницаемость, зависящую от мольного соотношения  $\text{Pb}/\text{Ti}$ , примерно 500 в оптимальном случае (1/1).

#### 2.4.3. PbZrO<sub>3</sub>

Толстые слои  $\text{PbZrO}_3$  изготовлены осаждением в постоянном электрическом поле /89,204/. Диэлектрическая проницаемость этих пленок в несколько раз, по сравнению с поликристаллическими образцами, ниже, а потери выше вследствие пористости слоев. Обнаружено некоторое смещение  $T_K$  в сторону высоких температур.

#### 2.4.4. (Pb<sub>0,92</sub> Bi<sub>0,07</sub> La<sub>0,01</sub>) (Fe<sub>0,405</sub> Nb<sub>0,325</sub> Zr<sub>0,27</sub>) O<sub>3</sub>

Пленки толщиной 2-16 мк со структурой типа перовскита этой сложной композиции получены методом осаждения с последующим спеканием /196/. Для таких слоев  $\epsilon \sim 1000$ ,  $T_K = 150^\circ\text{C}$ . Спонтанная поляризация составляет 10 - 20 мккул/см<sup>2</sup>, коэрцитивное поле  $\leq 15$  кв/см при хорошей прямоугольности петли. Одна из этой серии пленок выдержала  $2 \cdot 10^{11}$  переключений длительностью 300 нсек, напряжением 20 в.

Недавно было сообщено об исследованиях пленок того же состава, изготовленных РЧ-распылением /224/. Для пленок толщиной 4,5 мк  $\epsilon \sim 1600$ ,  $\rho_s = 3-15$  мккул/см<sup>2</sup>, коэрцитивное поле 5-10 кв/см,  $T_K \approx 80^\circ\text{C}$ , сопротивление  $\sim 10^{14}$  ом см. При длительностях переключений 200-600 нсек конденсаты допускали  $10^{11}$  переключений без заметных изменений  $\rho_s$  и коэрцитивного поля.

#### 2.4.5. CaTiO<sub>3</sub>

Вакуумные конденсаты толщиной 0,1-0,3 мк и  $\epsilon = 20-60$  получены в работе /192/. Обращает внимание большое пробивное напряжение: до  $10^7$  в/см. Структура и свойства пленок, изготовленных дискретным испарением, исследовались также в работе /193/. Параметры ячейки в псевдокубическом приближении  $a = 3,90 \text{ \AA} \pm 0,05$ , что несколько превышает значение для массивного  $\text{CaTiO}_3$  ( $a = c = 3,819 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,815 \text{ \AA}$ ), диэлектрическая проницаемость составляет 500-700 (для исходной керамики  $\epsilon = 200$ ), а потери в пленках выше (0,5 против 0,2). Электрические свойства керамических пленок: титаната кальция изучались в /257/. При наличии значительного объемного заряда электрическое поле в пленках не обнаружено.

#### 2.4.6. WO<sub>3</sub>

Микроструктура и некоторые физические свойства конденсатов  $\text{WO}_3$  описаны в /203/. Пленки осаждались в вакууме  $10^{-5}$  мм ртутного столба на стеклянные подложки. Полученные характеристики являются сложной функцией технологических параметров.

#### 2.4.7. LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>

Фостер /205/ сообщил об исследованиях пленок ниобата лития толщиной 2-4 мк, полученных катодным распылением. Конденсаты оказались слабо текстурированными, имели  $\epsilon = 65$  на частоте 1 кГц и пьезокоэффициент  $\sim 0,08$ , что составляет около 50% значения для монокристалла вдоль оси Z. Получение пленок  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  методом высокочастотного распыления описано в /206, III/. Авторы обнаружили дефицит лития в пленке и с целью компенсации обогащали литием мишень. Сегнетоэлектрические свойства таких конденсатов выражены слабо,  $\epsilon = 80-100$ ,  $\text{tg } \delta \sim 0,1$  /III/. В работе

/207/ установлены элементы эпитаксиального роста конденсаторов  $LiNbO_3$  с ориентацией (00.1) при дискретном испарении на монокристалльный слой серебра. Попытки роста монокристалльных пленок  $LiNbO_3$  для оптических целей были предприняты в /208/.

#### 2.4.8. Сегнетоэлектрические ниобаты

в /198/ методом катодного распыления получены тонкие слои составов  $KNaNb_2O_6$ ,  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ ,  $K_3Li_2Nb_5O_{15}$ ,  $PbNb_2O_6$  на подложках  $SiO_2$ , покрытых золотом. Стехиометрия соблюдалась с точностью 10-15%. В некоторых пленках обнаружен слабый пьезоэффект.

#### 2.4.9. $Bi_4Ti_3O_{12}$

Эпитаксиальные слои титаната висмута выращены в работах /199-202/. Температура конденсации варьировалась от 400 до 700°C, в качестве мишени использована керамика с избытком висмута для компенсации его потерь. Толщина пленок на подложках  $MgO$  и  $Pt$  - 0,2-4,5 мк. Диэлектрические характеристики, включая спонтанную поляризацию, хорошо согласуются со значениями для массивных кристаллов. В пленках толщиной 12-32 мк удается наблюдать доменные границы /200/.

#### 2.4.10. Германат свинца

Недавно сообщалось об открытии сегнетоэлектрического эффекта в германате свинца /214,215/. Новый сегнетоэлектрик относится к тригональному классу, тройная ось является полярной,  $T_K = 170-180^\circ C$ . Согласно /214,215/, формула сегнетоэлектрического кристалла  $Pb_5Ge_3O_{11}$ , однако, не исключается несколько иной состав:  $Pb_3Ge_2O_7$  /216, 217/. В работе /209/ методом дискретного испарения изготовлены и исследованы поликристаллические пленки германата свинца менее микрона толщиной со структурой и составом близкими к исходному монокристаллу. Обнаружена аномалия  $\epsilon(t)$ , соответствующая фазовому переходу массивного кристалла ( $T_K$ ) и петля диэлектрического гистерезиса (рис.13). Спонтанная поляризация составляет ~ 70% значения монокристалла.

#### 2.4.11. $SrTeO_3$

Особенность этого нового сегнетоэлектрика заключает-

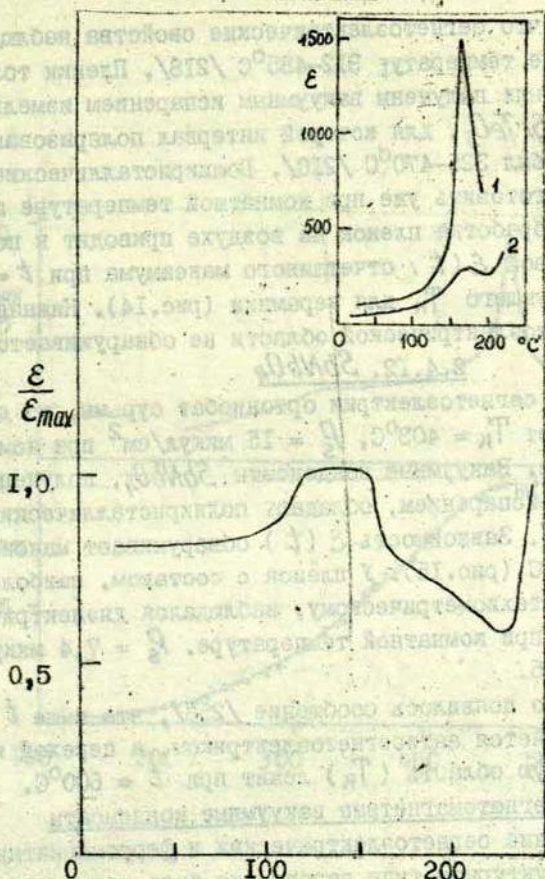


Рис. 13. Температурный ход  $\epsilon(t)$  пленки германата свинца толщиной 500 Å. Частота измерения 1 кГц. В правом верхнем углу: температурный ход  $\epsilon(t)$  исходных монокристалла германата свинца в направлении  $[0001]$  (1) и керамики того же состава (2) /209/.

ся в том, что сегнетоэлектрические свойства наблюдаются в интервале температур 312-485°C /218/. Пленки толщиной ~ 0,1 мк были получены вакуумным испарением измельченной керамики  $SrTeO_3$ , для которой интервал поляризованного состояния был 325-470°C /210/. Поликристаллические слои удастся изготовить уже при комнатной температуре подложки. Термообработка пленок на воздухе приводит к получению на кривой  $\epsilon(t)$  отчетливого максимума при  $t = 470^\circ\text{C}$ , соответствующего  $T_K$  для керамики (рис.14). Нижняя граница сегнетоэлектрической области не обнаруживается.

#### 2.4.12. $SbNbO_4$

Новый сегнетоэлектрик ортоиниобат сурьмы, по данным /226/, имеет  $T_K = 403^\circ\text{C}$ ,  $P_S = 15$  мккул/см<sup>2</sup> при комнатной температуре. Вакуумные конденсаты  $SbNbO_4$ , полученные дискретным испарением, обладают поликристаллическим строением /227/. Зависимость  $\epsilon(t)$  обнаруживает максимум в районе 380°C (рис.15). У пленок с составом, наиболее близким к стехиометрическому, наблюдался диэлектрический гистерезис при комнатной температуре.  $P_S = 7,4$  мккул/см<sup>2</sup>,  $t_{90} = 1-0,5$ .

Недавно появилось сообщение /258/, что выше  $t = 403^\circ\text{C}$   $SbNbO_4$  является антисегнетоэлектриком, а переход в параэлектрическую область ( $T_K$ ) лежит при  $t = 600^\circ\text{C}$ .

#### 2.5. Сегнетомагнитные вакуумные конденсаты

Сочетание сегнетоэлектрических и ферромагнитных долей в структурном типе перовскита было реализовано на керамике твердых растворов систем сегнетоэлектрик-ферромагнетик /228,229/, одним из компонентов которых является твердый раствор  $(Sr_{0,3}La_{0,7})MnO_3$  с точкой Кюри (магнитной  $T_{KM} = 90-120^\circ\text{C}$  /230,231/.

Конденсаты системы  $BaTiO_3-(Sr_{0,3}La_{0,7})MnO_3$  исследовались в работе /232/. Пленки толщиной ~ 1000 Å и составом, близким к  $(Ba_{0,9}Sr_{0,03}La_{0,07})(Ti_{0,9}Mn_{0,1})O_3$  были изготовлены дискретным испарением с вариацией композиции исходного материала и термообработкой пленки во время и после конденсации. Состав и структура изучались локальным рентгено-спектральным и рентгенофазовым анализами.

На рис.16 показаны температурные зависимости относи-

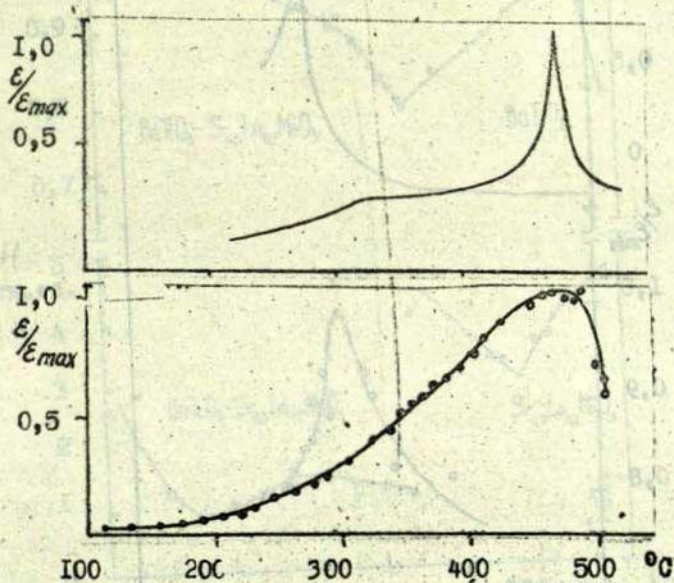


Рис. 14. Температурный ход  $\epsilon_{\epsilon_{max}}(t)$  керамики и пленки  $SrTeO_3$  (вверху и внизу соответственно). Частота измерения 1 кГц. Толщина 1000 Å. Температура подложки комнатная. Поле 200 в/см. По данным /210/:

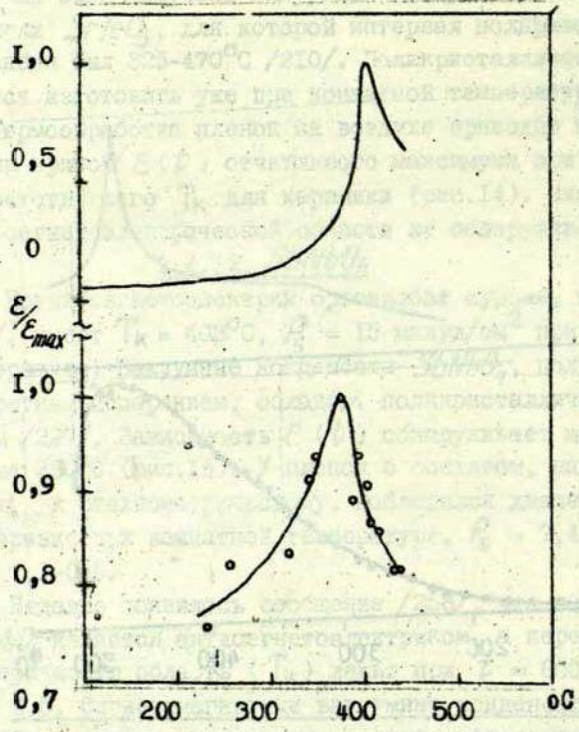


Рис. 15. Температурный ход  $\frac{\epsilon}{\epsilon_{max}}(t)$  монокристалла (вверху) и пленки  $SbNbO_4$  (внизу). Частота измерения 1 кГц. Толщина пленки 600 Å, Температура подложки 180°C. По данным [227].

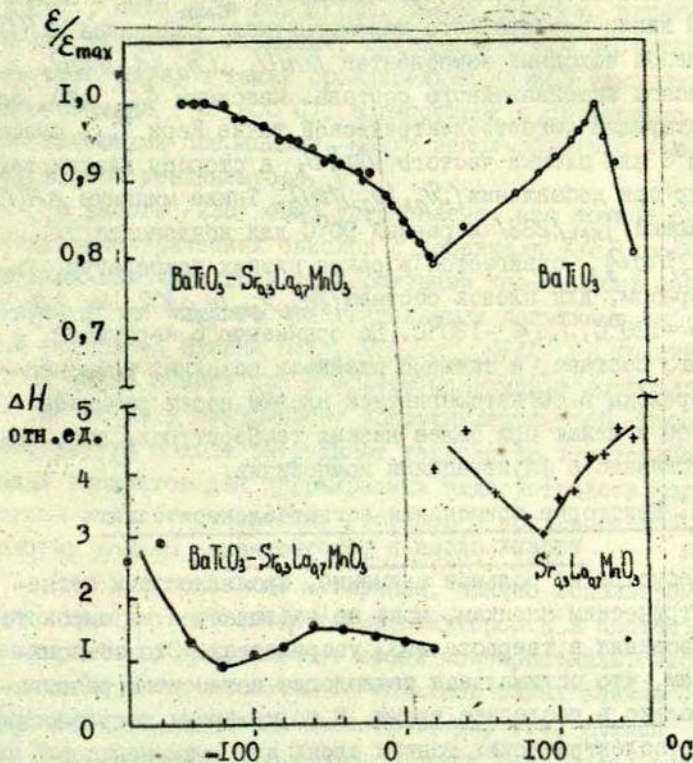


Рис. 16. Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon/\epsilon_{max}(t)$  и полуширины линии электронного парамагнитного резонанса  $\Delta H(t)$  для пленок исходных  $BaTiO_3$ ,  $(Sr_{0.3}La_{0.7})MnO_3$  и конденсата  $(Ba_{0.99}Sr_{0.03}La_{0.07})(Ti_{0.99}Mn_{0.1})O_3$  [232].

тельной диэлектрической проницаемости  $\epsilon/\epsilon_{max}(t)$  и ширины линии электроного парамагнитного резонанса  $\Delta H(t)$  для пленок исходных компонентов  $BaTiO_3$ ,  $(Sr_{0,3}La_{0,7})MnO_3$  и конденсата вышеназванного состава. Максимум  $\epsilon/\epsilon_{max}(t)$ , соответствующий сегнетоэлектрической точке Кюри  $T_{КЭ}$ , смещен от  $120^\circ\text{C}$  для пленки чистого  $BaTiO_3$  в сторону низких температур при добавлении  $(Sr_{0,3}La_{0,7})MnO_3$ . Также минимум  $\Delta H(t)$ , отвечающий  $T_{KM}/233/$  и равный  $90^\circ\text{C}$  для конденсата  $(Sr_{0,3}La_{0,7})MnO_3$ , сдвигается в район низких температур. Таким образом, для пленок состава  $(Ba_{0,99}Sr_{0,03}La_{0,07}Ti_{0,99}Mn_{0,1})O_3$   $T_{KM} = -120^\circ\text{C}$ ,  $T_{КЭ} \leq -130^\circ\text{C}$ . По сравнению с керамикой близкого состава, а также с пленками исходных компонентов переходы в сегнетомагнитной пленке носят размытый характер и лежат при более низких температурах, что, видимо, связано с флуктуациями композиции.

### III. Некоторые применения сегнетоэлектрических тонких слоев в устройствах

Несмотря на большое внимание, проявляемое к сегнетоэлектрическим пленкам, пока не наблюдается их широкого использования в твердотельных устройствах. Это объясняется тем, что оптимальная технология интенсивно развивается только в последнее время. В то же время потребность в сегнетоэлектрических тонких слоях для применения в разнообразных электрических и оптических приборах в качестве конденсаторов, болсметров, пироэлектрических детекторов, пьезопреобразователей, элементов памяти, показывающих элементов достаточно высока /13/.

Авторы /234/ пришли к заключению, что одним из важных применений сегнетоэлектрических пленок может быть их использование в качестве конденсаторов для микроволновых усилителей многомодульных систем. Существенным требованием здесь является то, что высокое значение  $\epsilon$  и низкий  $tg\delta$  не должны ухудшаться при высоких частотах. В связи с этим пленки  $BaTiO_3$  и  $PbTiO_3$  менее подходят для таких целей, чем, например, конденсаты  $Bi_4Ti_3O_{12}$ . Последние обеспечивают высокую емкость (0,02-0,2 микрофарады) и низкие потери вплоть до частот ГГц-диапазона. Малыми потерями вплоть до  $10^9$  гц обладают и конденсированные пленки

$SrTiO_3$ , имея  $\epsilon = 200$  /112/. Таким образом, пленки титаната висмута и стронция, благодаря своим частотным характеристикам, а также сравнительно низкой температуре изготовления ( $< 600^\circ\text{C}$ ), совместимой с остальными технологическими операциями, могут использоваться как микроволновые конденсаторы.

В работе /235/ было установлено, что тонкие слои сегнетоэлектрических окислов с добавками  $La$ , имеющие высокий положительный температурный коэффициент сопротивления, могут служить чувствительными датчиками инфракрасной радиации. Пленка  $(Ba_{0,600}Sr_{0,397}La_{0,003})TiO_3$  толщиной 10 мк после обжига при  $t = 1400^\circ\text{C}$  показала сопротивление  $\sim 10^6$  ом см и коэффициент сопротивления  $\approx 6\%$ . Высокие температуры обжига затрудняют технологию изготовления таких элементов для инфракрасных видеоустройств, однако, поиски новых термисторных составов и прогрессивной технологии должны разрешить эту проблему /236/.

Пироэлектрические материалы, обычно используемые в качестве чувствительных термодетекторов и в системах тепловидения, представляют собой монокристаллы, либо керамику, однако, оптимальной толщиной таких элементов в тепловидении, является слой 10–15 мк, т.е. элемент должен быть пленкой. Уменьшение толщины дает более высокую чувствительность, лучшее разрешение, малую инерционность /237/. Одна из проблем, возникающих в связи с использованием пироэлектриков в подобных устройствах, заключается в трудностях получения электрически и оптически однородных элементов большого формата.

Пьезоэлементы из массивных сегнетоэлектриков широко применяются как электромеханические преобразователи, в акустических линиях задержки, но их сравнительно большие размеры ограничивают использование на низких частотах. Как показано в /238/, в устройствах, где преобразователь работает как генератор или детектор ультразвуковых волн, для частот Гц-диапазона необходимо иметь толщину элемента  $\sim 1$  мк.

Таким образом, здесь могут применяться сегнетоэлектрические пленки с высоким коэффициентом электромехани-

ческой связи такие, как  $LiNbO_3$ , цирконат-титанат свинца, щелочные и щелочноземельные ниобаты со структурой вольфрамных бронз. В работе /205/ получены положительные результаты на ориентированных пленках  $LiNbO_3$ , изготовленных катодным распылением, в которых плоскость (01.2) гексагональной структуры наклонена на угол  $40^\circ$  к подложке. Пьезоэлектрические измерения тонких слоев дали значение пьезокоэффициента 0,08, что составляет около 50% величины для монокристалла. Причины отличия, видимо, связаны с нестехиометрией и недостаточным структурным упорядочением конденсатов.

По аналогии с ферромагнетиками, используемыми в больших объемах памяти, сегнетоэлектрическая петля гистерезиса может потенциально применяться в запоминающих устройствах. В /239-242,196/ показано, что с помощью тонких фотопроводящих и сегнетоэлектрических слоев можно достичь емкости памяти до  $10^9$  бит. Толщина применяемых слоев  $(Pb_{0,92} Bi_{0,07} La_{0,01}) (Fe_{0,405} Nb_{0,325} Zr_{0,27}) O_3$ , изготовленных керамическим литьем и распылением /243/, достигала нескольких микрон, причем сегнетоэлектрические пленки обладали прямоугольной петлей гистерезиса и удовлетворительным тепловым рассеянием. Запоминающее устройство заполнялось световым пятном, сфокусированным на экран катодной трубки.

Применение тонких сегнетоэлектрических слоев в дисплеях (устройствах изображения) требует структуры, в которой контраст изображения, вызванный вариацией двулучепреломления под действием модулированного видеосигналом электронного пучка, не слишком чувствителен к толщине элемента. Наиболее подходящим материалом здесь является титанат висмута, в котором при определенной ориентации роста может быть получен оптимальный контраст. Поскольку естественные кристаллы  $Bi_4Ti_3O_{12}$  не растут в нужном габитусе, решение проблемы было найдено, когда слои А-С-доменного кристалла большой площади ( $1 \text{ см}^2$ ) были выращены на монокристаллах  $MgO$  и  $MgAl_2O_4$  /199,200,202/. Примером использования в устройствах изображения сегнетоэлектрической нелинейной емкости и гистерезисных свойств является система из жидкокристаллической матрицы и тонкой

прозрачной пластинки керамики ЦТС с добавкой *La* /244/.

Из других применений следует отметить использование сегнетоэлектрических пленок в качестве индикаторных устройств /245/ и модуляторов света (*LiNbO<sub>3</sub>*, *LiTaO<sub>3</sub>*) /246, 247/, а также для диэлектрических термостабилизаторов и других целей /260/.

### Заключение

Современное состояние исследований сегнетоэлектрических тонких слоев характеризуется следующими особенностями:

I. Благодаря усилиям, приложенным в последнее время, для исследования механизмов роста, процессов упорядочения, для расширения и усовершенствования препаративных методов, наблюдается заметный прогресс в технологии высокоупорядоченных сегнетоэлектрических пленок, включая эпитаксиальные слои. Однако, остается много проблем, от решения которых зависит получение оптимальных свойств. Это проблемы стехиометрии и гомогенности состава, эпитаксиального роста, материала электродов и способа их нанесения. Требуют более глубоких исследований поверхностные явления в сегнетоэлектрике, роль которых в случае тонкого слоя особенно существенна.

II. Предприняты попытки использования пленок в качестве модельных систем для исследования ряда важных проблем физики сегнетоэлектричества: размерных эффектов, отдельных аспектов динамики решетки, дефектов строения сегнетоэлектриков, атомной структуры вплоть до определения координат атомов. Экспериментальные исследования, по-видимому, обнаружили предсказываемые теорией пороговые значения геометрических параметров. Для количественных сопоставлений необходимы модификация существующих теорий в сторону конкретизации параметров и более точные измерения пленок с учетом вуалирования структурными дефектами истинных размерных эффектов.

III. Заметно увеличилось количество новых сегнетоэлектрических пленок. Если раньше подавляющее большинство исследований относилось к титанату бария, то в последние годы получено свыше 20 новых пленок соединений и твердых

растворов, в том числе титаната висмута, германата свинца, теллурата стронция. Здесь усилия должны быть направлены на поиск более технологичных составов, не требующих высоких температур синтеза и обладающих необходимыми свойствами.

IV. В области практического использования наметился переход от стадии прогнозирования к внедрению сегнетоэлектрических тонкослойных элементов в твердотельные устройства. Однако, потребность в сегнетоэлектрических пленках для их применения в электронных, оптических и других приборах значительно превышает степень использования. Это вызвано тем, что оптимальная технология интенсивно развивается только в последнее время. Дальнейший прогресс в исследованиях сегнетоэлектрических тонких слоев выявит новые сферы их применения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Вул Б.М., Гольдман И.М. - ДАН СССР, 1945, т.46, вып.4, с.154.
2. Кёнциг В. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., ИЛ, 1960.
3. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., "Мир", 1965.
4. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М., "Наука", 1968.
5. Барфут Д. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. М., "Мир", 1970.
6. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М., "Высшая школа", 1970.
7. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., "Наука", 1971.
8. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М., Атомиздат, 1973.
9. Титанат бария. М., "Наука", 1973.
10. Сегнетоэлектрики. (систематический указатель литературы : 1943-1965) М., "Наука", 1967.
11. Feuersanger A.E. Thin Film Dielectrics (ed.F.Vratny), New York, 1969, Electrochem.Soc., p.209.
12. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. Новые пьезо- и сегнетоматериалы и их применение (материалы семинара), М., Изд.МДНТП, 1969, с.18.
13. Francombe M.H. - Ferroelectrics, 1972, v.3, No.2-4 p.199. - Thin Solid Films, 1972, v.13, p.413.
14. Тонкие ферромагнитные плёнки. М., "Мир", 1964.
15. Ландау Л.Д. - ЖЭТФ, 1937, т.7, с.627.
16. Березинский В.Л. - ЖЭТФ, 1970, т.59, вып.3(9), с.907.
17. Губанов А.И. - ФИТ, 1960, т.2, № 3, с.502.
18. Orehtsky I., Schroder K. - J.Appl.Phys., 1972, v.43, No5, p.2413.

19. Grandman U., Muller I. Czechosl. - J.Phys., 1971, v.B2I, No.4/5, p.553.
20. Gladkich N.T. - Thin Solid Films, 1973, v.16, No.3, p.257.
21. Яценковский В.К. - "Теор. и экон. химия", 1970, т.6, № 5, с.704.
22. Комник Д.Ф. - ФТТ, 1964, т.6, № 2, с.611.  
- ФТТ, 1968, т.10, № 1, с.312.
23. Киркинский В.А. - ДАН СССР, 1970, т.192, № 2, с.361.
24. F.W. de Wette, Allen R.E. - Phys.Rev., 1969, v.187, No.3, p.878.
25. Allen R.E., F.W. de Wette. - Phys.Rev., 1969, v.187, No.3, p.883.
26. Litzman O., Janka V. - Surface Sci., 1969, v.18, No.2, p.357.
27. Иванчик И.И. - ФТТ, 1961, т. 3, № 12, с.3731.
28. Холоденко Л.П. - ФТТ, 1963, т.5, № 3, с.897.  
- ФТТ, 1963, т.5, № 8, с.2090.
29. Гуро Г.М., Иванчик И.И., Ковтоник Н.Ф. - ФТТ, 1968, т.10, с.135. - ФТТ, 1969, т.11, с.1956.
30. Batra I.P., Silverman B.D. - Solid St.Comm., 1972, v.II, No.I, p.291.
31. Silverman B.D. - J.Vac.Sci.and Techn., 1973, v.10, No.I, p.288.
32. Mehta R.R., Silverman, Jacobs J.T. - J.Appl.Phys., 1973, v.44, No.8, p.3379.  
Bull.Amer.Phys.Soc., 1972(a), ser.2, v.17, p.103.
33. Batra I.P., Wurfel P., Silverman B.D. - Phys.Rev.Lett., 1973, v.30, No.9, p.384.
34. Винецкий В.Д., Игзовский М.А., Кременчугский Л.С. - ФТТ, 1973, т.30, № 9, с.384.
35. Goswami A.K., Cross L., Buessens W.R. - J.Phys.Soc. Japan, 1968, v.24, No.2, p.279.
36. Томашпольский Д.Я., Севостьянов М.А. - ФТТ, 1972, т.14, № 9, с.2686.

37. Бурсиан Э.В. Дис. на соиск.учен.степени докт.физ.-мат. наук, Л., ЛПИИ им.Герцена, 1973.
38. Heuwang W., Naturforsch Z., 1965, v.20-a, No.17, p.981.
39. Гаврилова Н.Д., Звигад Ю.А., Новик В.К., Поппин В.Г. - ФТТ, 1971, т.13, № 6, с.1803.
40. Бурсиан Э.В., Гиршберг Я.Г., Макаров К.В., Зайковский О.И. - ФТТ, 1970, т.12, № 6, с.1850.
41. Kittel C. - Phys.Rev., 1946, v.70, No.11, p.965.
42. Buessem W.R., Cross L.E., Goswami A.K. - J.Amer.Cer. Soc., 1966, v.49, p.36.
43. Jaccard C., Kanzig W., Peter M. - Helv.Phys.Acta, 1953, v.26, p.521.
44. Bauerle D., Genzel L., Martin T.P. - Phys.St.Solidi (b), 1973, v.59, No.2, p.459.
45. Richard M., Eyraud L., Fetiveau M., Riviere R. - C.r. Acad.Sci., 1962, v.255, No.22, p.2917.
46. Кннеркмп Н., Heuwang W. - Z.angew.Phys. 1954, v.6, p.385.
47. Томашпольский Ю.Я. Электронная техника. 1971, сер.12, I(7), с.3.
48. Anliker M., Brugger H.R., Kanzig W. - Helv.Phys.Acta, 1954, v.27, p.99.
49. Soufova P., Arend H. - Czechosl.J.Phys., 1962, v.B2, No.4, p.308.
50. Slack J.R., Barfoot J.C. - J.Phys.C: Solid.St.Phys., 1971, v.4, p.898.
51. Турик А.В. - ФТТ, 1963, т.5, № 9, с.2402.
52. Bhide V.G., Gondhalekar R.T., Shringi S.M. - J.Appl. Phys., 1965, v.36, No.12, p.3825.
53. Лезгинцева Т.Н. - ФТТ, 1965, т.7, № 4, с.975.
54. Callaby D.R. - J.Appl. Phys., 1966, v.37, No.6, p.2295.
55. Prokert F., Schmidt G. - Изв.АН СССР.Сер.физ., 1969, т.33.
56. Motegi H., Hoshino S. - Phys.Soc.Japan, 1970, v.29, No.2, p.524.

57. Aberdam D., Gaubart C.- Surface Sci., 1971, v.27, p.571.
58. Brily P.S., Leavitt R.P.- Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. 2, 1971(a), v.16, p.1427.
59. Bloomfield P.E., Lefkowitz I., Aronoff A.D.- Phys. Rev. B: Solid St., 1971, v.4, p.974.
60. Liasable F.G., Peuzin J.C.- Ferroelectrics, 1972, v.4, p.159.
61. Montegi H.- J. Phys. Soc. Japan, 1972, v.32, No.1, p.202.
62. Дудкевич В.П., Захаренко И.Н., Бондаренко В.С., Колесова Р.В., Стойнов А.Г., Фесенко Е.Г.- "Кристаллография", 1973, т.18, № 5, с.1095.
63. Дудкевич В.П., Захаренко И.Н., Фесенко Е.Г.- ФТТ, 1973, т.15, № 9, с.2766.
64. Biben R., Maussion M.- C.r. Acad. Sci. (Paris), 1972, t-274, B 1075.
65. Kanzig W. Phys. Rev., 1955, v.98, p.549.
66. Triebwasser S. Phys. Rev., 1960, v.118, p.100.
67. Drougard M.E., Landauer R.- J. Appl. Phys., 1959, v.30, p.1663.
68. Miller R.C., Savage A.- J. Appl. Phys., 1960, v.31, p.662.
69. Tanaka M., Honjo G.- I. Phys. Soc. Japan, 1964, v.19, No.6, p.954.
70. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., Жданов Г.С.- "Кристаллография", 1968, т.13, № 3, с.521.  
- J. Phys. Soc. Japan, 1970, v.28, suppl., p.301.
71. Платонов Г.Л., Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., Жданов.- "Кристаллография", 1967, т.12, № 5, с.933.
72. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. - "Кристаллография", 1968, т.13, № 5, с.791.
73. Дудкевич В.П., Фесенко Е.Г., Гавриляченко В.Г.- "Электронная техника", 1970, сер.14, с.130.
74. Шакманов В.В. Дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук, 1970, М., МГУ.
75. Herz W.J.- J. Appl. Phys., 1956, v.27, p.938.
76. Chynoweth A.G.- Phys. Rev., 1956, v.102, p.705.
77. Chynoweth A.G. - J. Appl. Phys., 1956, v.27, p.28.

79. Храшевский В.А. - "Вестник Киевского политехнического института радиоэлектроники", 1965, т.2, с.141.
80. Томашпольский Д.Я., Севостянов М.А. - ФТТ, 1973, т.15, № 9, с.2840.
81. Грибовский П.О. Горячее литье керамических изделий. М., Госэнергоиздат, 1961.
82. Грибовский П.О., Терентьева Т.И. Мини-горные керамические конденсаторы. М., "Энергия", 1966.
83. Пляцкий В.М. Литье под давлением, М., Оборонгиз, 1957.
84. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М., Изд. литературы по строительству, 1968, с.44, 49.
85. Tada O., Shintani Y., Yoshida Y. - J. Appl. Phys., 1969, v.40, p.498.
86. Mulder B.I. - Amer. Cer. Soc. Bull., 1970, v.49, p.990.
87. Каминин О.Ф. "Учен. зап. Калнинского пед. инс-та", 1970, т.79, с.204.
88. Parker W., Baumgartner H. - Nature 203, 1964, N 4946, p.715.
89. Surowiak Z. Roczn. Chem., 1973, v.47, No.2, p.327.
90. Pliskin W.A., Conrad E.E. - J. Electrochem. Technology, 1965, v.2, p.196.
91. Бурсиан Э.В., Смирнова Н.П. - ФТТ, 1964, т.6, № 6, с.1818.
92. Бурсиан Э.В., Смирнова Н.П. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1965, т.29, с.1016.
93. R. De Vries - J. Amer. Cer. Soc., 1962, v.45, p.225.
94. Toombs P.A. - Proc. Brit. Cer. Soc., 1968, v.10, p.237.
95. Шапманов В.Р., Сливак Г.В. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1966, т.30, №5, с.825.
96. Томашпольский Д.Я., Веневцев Д.Н., Жданов Г.С. - ДАН СССР, 1963, т.153, № 6, с.1313.
97. Kimura S. - J. Metal Finishing Soc. Japan, 1970, v.21, p.363, - Trans. Inst. Electronics Commun. Eng. Japan, 1971, v.54c, p.474.
98. Данилин Б.С. Вакуумное нанесение тонких пленок, 1967, М., "Энергия", 1967.

99. Слуцкая В.В. Тонкие пленки в технике СВЧ. М., Изд-во "Советское радио", 1967.
100. Jackson G.N. - *Electr. Res. Assoc. Rept.*, 1970, No. 4, p. 58.
101. Holland L. - *Electron. Compon.*, 1972, v. 13, No. 16, p. 761.
102. Feldman C.
103. Feuersanger A.E., Hagenlocher A.K., Solomon A.L. - *J. Electrochem. Soc.*, 1964, v. III, No. 12, p. 1387.
104. Лудкевич В.П., Фесенко Е.Г., Марголин А.М., Бондаренко В.С., Гарбуз Н.Г., Новосильцев В.Н. - "Изв. АН СССР. Сер. Физ.", 1971, т. 35, № 9, с. 1952.
105. Skintani Y., Tada O. - *J. Appl. Phys.*, 1970, v. 41, No. 6, p. 2376.
106. Iida S., Kataoka S. - *Appl. Phys. Lett.*, 1971, v. 18, No. 9, p. 391.
107. Maher G.H., Diefendorf R.J. - *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 1971(a), v. 50, p. 396.
108. Pratt I.H. - *Proc. IEEE*, 1971, v. 59, p. 1440.
109. R. Vu Huy Dat, C. Baumberger. - *Phys. St. Solidi.*, 1967, v. 22, No. 2, p. K 67.
110. Salama C.A.T., Siciunas E. - *J. Vac. Sci. Techn.*, 1972, v. 9, p. 91.
111. Reiber J.M. - *J. Phys. (France)*, 1972, v. 33, No. 4. Suppl., c2-263, c2-265, c2-267.
112. Pennebaker W.B., I.B.M. - *J. of Research and Development*, 1969, v. 13, p. 686.
113. Maher G.H., Diefendorf R.J. - *IEEE Trans. Parts, Hybrids, Packag.*, 1972, v. 8, No. 3, p. 11.
114. Seigel B.M., Harris L. - *J. Appl. Phys.*, 1948, v. 19, p. 739.
115. Muller E.K., Nicholson B.J., Turner G.L.E. - *J. Electrochem. Soc.*, 1963, v. 110, p. 969.
116. Томашпольский Д.Я., Севостьянов М.А., Сорокина Л.А., Веневцев Д.Н. Авторское свидетельство № 437813 "Открытия, изобретения...", 1974, № 28.
117. Burfoot J.C., Slack J.R. - *Proceed. of the European Meet. on Ferroelectricity, Saarbrucken*, 1969.

- I18. Harwood M.G., Klasens H.A. - Nature, 1950, v.165, p.73.
- I19. Bradley F.N. - Amer. Cer. Soc. Bull., 1971(a), v.50, p.396.
- I20. Ahmad L.I. - Surface Sci., 1968, v.12, p.437.
- I21. Muller E.K., Nicholson B.J., Turner G.L.E. - Brit. J. Appl. Phys., 1962, v.13, p.486.
- I22. Уэда Р., Мураяма Е. Об бундури, 1962, т.31, № 8, с.654.  
Перевод ВИНТИ, № 44181/4.
- I23. Ригерман Л.Г., Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. - "Кристаллография", 1969, т.14, № 6, с.1112.
- I24. Томашпольский Ю.Я. - "Изв. АН СССР. Неорганич. матер.", 1972, т.8, № 8, с.1446.
- I25. Томашпольский Ю.Я., Севостьянов М.А. - "Кристаллография", 1974, т.19, № 5, с.1040.
- I26. Томашпольский Ю.Я., Кшипякина А.Н. - "Изв. АН СССР. Неорганич. матер.", 1973, т.9, № 2, с.248.
- I27. Yu. Ya. Tomashpolski. - Ferroelectrics, 1974, v.7, p.253.
- I28. Slack J.R., Burfoot J.C. - Thin Solid Films, 1970, v.6, p.233.
- I29. Nakamura T., Midorikawa M. - J. Phys. Soc. Japan, 1966, v.21, p.1453.
- I30. Masson S., Minn S. - Abstr. 2-nd Int. Meet. on Ferroelectricity, Kyoto, Japan, sept.4-9, 1969, p.301.
- I31. Томашпольский Ю.Я., Борисов Ю.В. - Физика и химия твердого тела. (Сб. научных трудов НИФХИ им. Карпова). М., вып.6, 1974.
- I32. Burfoot J.C., Slack J.R. - J. Phys. Soc. Japan., 1970, v.28, suppl., p.417.
- I33. Вербицкая Т.Н., Соколова Л.С., Семенов Г.А. - Физика и химия твердого тела. (Сб. научных трудов НИФХИ им. Карпова). М., вып.2, 1972.
- I34. Марголин А.М., Барабанова Л.А., Бондаренко В.С., Фесенко Е.Г., Дудкевич В.Н. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1947, т.35, № 9, с.1947.

- I35. Kalisz L.- Acta Phys.Polonica, 1968, v.33, No.3, p.381.
- I36. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М.- Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М., "Наука", 1972.
- I37. Moll A.-Zeitschrift fur angew.Phys., 1958, v.10, p.410.
- I38. Roder O.-Zeitschrift fur angew.Phys., 1960, v.12, p.323.
- I39. Philibert J., Rivory J., Bryckart D., Tixier R.-Exp. Techn.Phys., 1971, v.19, No.6, p.507.
- I40. Рыдкин В.И.- Аппаратура и методы рентгеновского анализа (сб.), Л., вып.10, 1972, с.170.
- I41. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., Борисов Ю.В.- Материалы межотраслевого совещания по методам получения и анализа ферритовых материалов и сырья для них. М., 1974, с.184.
- I42. Rehme H.-Naturwiss. 1966, v.53, No.13, p.329.
- I43. Bishop H.E., Poole D.M.-J.Phys. D: Appl.Phys., 1973, v.6, No.9, p.1142.
- I44. Butz R., Wagner H.-Surface Sci., 1973, v.34, No.3, p.693.
- I45. Masson S., Minn S.-J.Phys.Soc.Japan, 1970, v.28, Suppl., p.421.
- I46. Томашпольский Ю.Я.- "Изв.АН СССР.Сер.неорганич.матер." 1975, т.11.
- I47. Rase D., Roy R.-J.Amer.Cer.Soc., 1955, v.38, p.102.
- I48. Wittwls M.C., Sherrill F.A.-J.Appl.Phys., 1957, v.28, No.5, p.606.
- I49. Hauser O., Schenk M.-Phys.St.Solidi, 1966, v.18, p.547.
- I50. Schenk M.-Kristall und Technik, 1966, v.2, No.1, p.305.  
-Phys.St.Solidi, 1964, v.4, No.1, p.k 25.
- I51. Кузьмин И.И., Соловьёв С.П., Закуркин В.В.- "Изв.АН СССР.Сер.физ." 1969, т.33, с.354.
- I52. Pfisterer H., Fuchs E., Liesk W.-Naturwiss., 1962, v.49, p.178.
- I53. Liesk W.-Appl.Phys.Lett., 1964, v.5, No.4, p.69.
- I54. Fuchs E., Liesk W.-J.Phys.Chem.Solids, 1964, v.25, No.8, p.845.

155. Liesk W., Z. angew. Phys., 1966, v. 21, p. 205.
156. Якунин С.И., Шапманов В.В., Спивак Г.В., Васильева Н.В. - ФТТ, 1972, т. 14, № 2, с. 373.
157. Якунин С.И. - Дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. М., 1972, МГУ.
158. Feldman C. - Rev. Sci. Instr., 1955, v. 26, p. 463.  
- J. Appl. Phys., 1956, v. 27, p. 870.
159. Бурсиан Э.В., Смирнова Н.П. - ФТТ, 1962, т. 4, с. 1675.
160. Бурсиан Э.В., Смирнова Н.П. - "Ученые записки ЛПИИ им. Герцена", 1965, т. 266, с. 236.
161. Sekine E., Toyoda H. - Rev. of Electrical Comm. Lab., 1962, v. 10, No. 9-10, p. 457.
162. Shibita H., Toyoda H. - J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, p. 404.
163. Burfoof J.C., Slack J.R. - Abstr. of the 2-nd Int. Meet. on Ferroelectricity, Kyoto, Japan, 1969, p. 299.
164. Maher G.H., Diefendoef R.J. - "22-nd Electron. Comm. Conf.", Washington, D.C., 1972, New York, N.Y., 1972, p. 401.
165. Mesnard G., Treillenx M., Metrat G. - Thin Solid Films, 1972, v. 10, No. 1, p. 21.
166. Surowiak Z. - Acta Phys. Polonica, 1973, v. 443, No. 4, p. 543.
167. Hagonloher A.K.
168. Дудкевич В.П., Марголин А.М., Гавриляченко В.Г., Борцаренко, Фесенко Е.Г. - "Изв. АН СССР Неорганич. матер.", 1973, т. 6, № 6, с. 1069.
169. Бурсиан Э.В., Смирнова Н.П. - "Ученые записки ЛПИИ им. Герцена", 1966, т. 303, с. 151.
170. Сорокина Л.А., Томашпольский Ю.Я., Вененцев Ю.Н. - Физика и химия твердого тела. (Сб. научных трудов НИФХИ им. Л.Я. Карпова) М., 1973, вып. 3, с. 124.
171. Goswami A.K. - J. Amer. Cer. Soc., 1973, v. 56, No. 2, p. 100.
172. Томашпольский Ю.Я., Севостьянов М.А. - ФТТ, 1974, т. 16, № 9, с. 2686.
173. Lamb W.A., Salmon H.I. - Amer. Cer. Soc. Bull., 1962, v. 41, p. 781.

- I74. Селюк Б.В. - "Кристаллография", 1974, т. 19, № 2, с. 221.
- I75. Демьянов В.В., Соловьев С.П. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1969, т. 33, № 2, с. 235.
- I76. Känzig W. - Helv. Phys. Acta, 1951, v. 24, p. 175.
- I77. Исупов В.А. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1964, т. 28, с. 653.
- I78. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1964, т. 28, с. 649. - 1965, т. 29, с. 1019.
- I79. Фрицберг В.Я. - ФТТ, 1968, т. 10, № 2, с. 385.
- I80. Ролов Б.Н. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1969, т. 33, с. 227.
- I81. Вербицкая Т.Н., Александрова Л.М., Широкобокова Е.И. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1965, т. 29, № 1, с. 2104.
- I82. Вербицкая Т.Н., Александрова Л.М., Соколова Л.С., Еуравлева Н.И., Раевская Э.Б., Широкобокова Е.И., Филиппов В.В. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1967, т. 31, № 1, с. 1853.
- I83. Морозов Н.А. - Дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук, 1968, М., МГУ.
- I84. Zurfoot J.C., Sensordenker V. - Proc. Int. Meet. on Ferroelectricity, Prague, 1966, v. I, p. 424.
- I85. Яманка С. - "Денки гаккай дзасси", 1958, т. 78, с. 908.  
Яманка С. - "Денки гаккай дзасси", 1960, т. 80, с. 1133.
- I86. Томашпольский Ю.Я., Сорокина Л.А., Севостянов М.А., Веневцев Ю.Н. - Новые пьезо- и сегнетоматериалы (сб. материалов семинара) МДНТП, М., 1972, с. 22.  
- "Изв. АН СССР. Неорганич. матер.", 1974, т. 10, № 7, с. 1294.
- I87. Иванова Э.И., Сорокина Л.А., Томашпольский Ю.Я., Воронцова С.И. - Методы химического анализа стоков вод предприятий хим. пром-ти. Ростов-на-Дону, 1971.
- I88. Tomaszpolski Yu. Ya., Sevostianov M. A., Pentegova M. V., Sorokina L. A., Venevtsev Yu. N. - Ferroelectrics, 1974, v. 7, 1975, p. 257.
- I89. Grossman D.G., Isard J.O. - Phys. D: Appl. Phys., 1970, v. 37, p. 1058.
- I90. Mori S., Sasaki H. - J. Phys. Soc. Japan, 1965, v. 20, No. 6, p. 1089.

191. Yatsushashi T., Honjo G. - Acta Cryst., 1972(a), v. A 28, p. S236.
192. Печерский В.П., Таирова Д.А. - "Изв. Ленингр. электротехнич. ин-та", 1969, т. 87, с. 42.
193. Пентегова М.В., Томашпольский Ю.Я. - "Физика и химия твердого тела" (Сб. научных трудов НИФХИ им. Карпова). М., 1974, вып. 4, с. 22.
194. Булгаков Н.А., Лудкевич В.П., Бондаренко В.С., Захарченко И.Н., Фесенко Е.Г. - "Изв. АН СССР. Неорганич. матер.", 1973, т. 9, № 10, с. 1833.
195. Томашпольский Ю.Я. - Новые пьезо- и сегнетоматериалы (материалы семинара), МДНТИ, М., 1972, с. 25.
196. Chapman L.W. - J. Appl. Phys., 1969, v. 40, No. 6, p. 2381.
197. Bichey W.P., Campbell D.S. - Vide, 1962, v. 17, p. 214.
198. Foster N.F., - J. Vac. Sci. and Technol., 1971, v. 8, No. 1, p. 251.
199. Takei W.J., Formigoni N.P., Francombe M.H. - Appl. Phys. Lett., 1969, v. 15, No. 8, p. 256.
200. Wu S.Y., Takei W.J., Francombe M.H., Cummins S.E. - Ferroelectrics, 1972, v. 3, No. 2-4, p. 217.
201. Takei W.J., Formigoni N.P., Francombe M.H. - J. Vac. Sci. and Technol., 1970, v. 7, №. 442.
202. Wu S.Y., Takei W.J., Francombe M.H. - Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, No. 1, p. 26.
203. Ицуки Б., Иосиаки Т. - Обь буцури, 1963, т. 32, № 11, с. 817.
204. Glucksmann S., Surowiak Z. - "Zesz. nauk Wyzsza szkola ped. Katowicach", 1968, v. 7, No. 6, p. 187.
205. Foster N.F. - J. Appl. Phys., 1969, v. 40, No. 1, p. 420.
206. Fukunishi S., Kowana A., Uchida N. - Acta Cryst., 1972(a), v. A 28, p. S143.
207. Постников В.С., Измелов В.М., Золотухин И.В., Родик Г.С. - "Изв. АН СССР неорганич. матер.", 1973, т. 9, № 8, с. 1455.
208. Miyazawa S. - Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, No. 4, p. 198.
209. Томашпольский Ю.Я., Пентегова М.В. - ФТТ, 1973, т. 15, № 7, с. 1943.

210. Пентегова М.В., Томашпольский Ю.Я. - "Изв. АН СССР. Неорганич. матер.", 1975, т. II.
211. Звиргзд Ю.А. - Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с. 139.
212. Томашпольский Ю.Я. - "Изв. АН СССР. Неорганич. матер.", 1974, т. 10, № 2, с. 283, 1974, т. 10, № 11, с. 2009.
213. Томашпольский Ю.Я., Севостьянов М.А., Ратников Г.Е., Федотов А.Ф. - "Кристаллография", 1975, вып. I, с. 20.
214. Nanamatsu S., Doi K., Sugiyama H., Hondo Y. - J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 31, p. 616.
215. Iwazaki H., Sugi K., Yamada T., Niizeki N. - Appl. Phys. Lett., 1971, v. 18, p. 444.
216. Пентегова М.В., Сальников В.Д., Томашпольский Ю.Я. - "Кристаллография", 1974, т. 19, № 4, с. 820.
217. Сальников В.Д., Стефанович С.Ю., Чечкин В.В., Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н. - ФТТ, 1974, т. 16, № 1, с. 196.
218. Yamada T., Iwazaki H. - Appl. Phys. Lett., 1972, v. 21, No. 3, p. 89. - Acta Cryst., 1972, A 28, suppl., p. 181.
219. Schwarz H., Tourtellotte H.A. - J. Vac. Sci. Technol., 1969, v. 6, p. 373.
220. Becker W.M. - Bull. Amer. Phys. Soc., ser. 2, 1959, v. 2, No. 3, p. 184.
221. Liesk W. - Naturwiss., 1963, v. 50, No. 17, p. 566.
222. Tomashpolski Ya. Ya. - Proceed. of 3-th Int. Meet. on Ferroelectricity, Edinburgh, sept. 1973, p. K 2.
223. Shintani Y., Tada O. - Trans. Inst. Electronics Commun. 1973, Engr. Japan, v. 56C, p. 205.
224. Spence W., Miller P.M., Wu H. - Ferroelectrics, 1973, v. 5, No. 3-4, p. 201.
225. Еиринов В.А. - ЭТФ, 1958, т. 35, с. 1175.
226. Лобачёв А.Н., Пескин В.Ф., Пополитов В.И., Сыркина Л.Н., Феоктистова Н.Н. - ФТТ, 1972, т. 14, № 2, с. 604.
227. Пентегова М.В., Сыч А.М., Томашпольский Ю.Я. - "Изв. АН СССР. Неорганич. матер.", 1975, т. II.

228. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., Безноздрев В.Н., - ФТТ, 1965, т.7, № 9, с.2763.
229. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., - "Кристаллография", 1966, т.II, № 5, с.731.
230. Jonker G.H., I.H.Van.Santen - Physica, 1950, v.16, No.3, p.337.
231. Jonker G.H. - Physica, 1956 v.22, No.8, p.707.
232. Томашпольский Ю.Я. - ФТТ, 1974, т.16, № 10, с.3191.
233. Томашпольский Ю.Я., Веневцев Ю.Н., Безноздрев В.Н., Кашлинский В.И. - ЖЭТФ, 1967, т.52, № 1, с.100.
234. Szedon J.R., Takei W.J. - Proc. IEEE, 1971, v.59, p.1434.
235. Mendelsohn L.I., Orth E.D., Curran R.E. - J. Vac. Sci. and Technol., 1969, v.6, p.363.
236. Кременчугский Л.С. - Сегнетоэлектрические приемники излучения. Киев, "Науковая думка", 1971.
237. Patley E.H., Watton R., Ludlow J.H. - Ferroelectrics, 1972, v.3, p.263.
238. Foster N.F., Maissel L.I., Glany R. - Handbook of Thin Film Technology, I5-I, MC. Grow Hill, N.Y., 1970.
239. Sharma B.S., Mehta R.R. - Ferroelectrics, 1972, v.3, No.2-4, p.225.
240. Sharma B.S. - Bull. Amer. Phys. Soc. Ser.2, 1972, v.17, No.1, p.102. - Ferroelectrics, 1973, v.4, p.283.
241. Chapman D.W. - Proc. IEEE Comp. Group. Conf., Washington, D.C. 1970, New Yourk, p.56.
242. Chapman D.W., Mehta R.R. - Ferroelectrics, 1972, v.3, No.2, p.101.
243. Atkin R.B. - Ferroelectrics, 1972, v.3, No.2-4, p.213.
244. Grabmaier J.G., Greubal W.F., Kruger H.H. - Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1971, v.15, p.95.
245. Tomas L.A. - Ferroelectrics, 1972, v.3, No.2-4, p.231.
246. Gia D.P., Russo, Kumar C.S. - Appl. Phys. Lett., 1973, v.23, No.5, p.229.
247. Kaminow I.P., Carruthers J.R., Turner E.H., Stulz L.W. - Appl. Phys. Lett., 1973, v.22, No.10, p.540.

248. Макаров К.В. Дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Л., ЛГПИ им. Герцена, 1974.
249. Green J. - Technical Memorandum. EsL-TM-105, M.I.T., Cambridge, 1961.
250. Muller E.K., Nicholson B.J., Francombe M.H. - J. Electrochem. Technol., 1963, v. I, p. 158.
251. Мураяма Е., Уэба Р., Судзуки Т. - Оё буцури, 1964, т. 33, с. 7456.
252. Iijima Y. - Jap. Appl. Phys., 1970, v. 9, p. 852.
253. Baumberger C., Reiber M. - Rev. general de electricity, 1968, v. 10, p. 949.
254. Pratt I.H., Firestone S. - J. Vac. Sci. and Technol., 8, 1971, p. 256.
255. English F.L. - J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 128.
256. Putner T. - Thin Solid Films, 1967, v. I, No. I, p. 165.
257. Лобушкин В.Н., Таиров В.Н. - "Изв. Ленингр. электротехн. ин-та", 1973, т. 137, с. 69.
258. Иванова Л.А., Пополитов В.И., Чечкин В.В. и др. - "Кристаллография", 1974, т. 19, № 3, с. 573.
259. Нуриддинов Б. Дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. М., Изд. МИСИС, 1973.
260. Вербицкая Т.Н. - В кн.: "Сегнетоэлектрики". Ростов-на-Дону, Изд. Рост. унив-та, 1968, с. 209.

А.Я.Брок, Э.А.Тункун

МОДЕЛЬ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
МЯГКОЙ МОДЫ КОЛЕБАНИЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Согласно современным теоретическим представлениям при сегнетоэлектрических фазовых переходах (СЭФП) в перовскитовых сегнетоэлектриках (СЭ) исключительно важную роль играет "мягкая" сегнетоактивная мода колебаний кристаллической решетки. При этом важнейшими свойствами этого оптического длинноволнового нормального колебания является наличие характерной компенсации электрической (сдвигающей) и линейной квазиупругой (возвращающей) сил взаимодействия ионов, а также ангармонизм рассматриваемого колебания /1,2/. Эффект компенсации указанных сил при описании движения в гармоническом приближении приводит к существенной перенормировке частоты нормального колебания по отношению к частоте, определенной только квазиупругой силой. Наличие ангармонической (нелинейной) составляющей возвращающей силы обеспечивает стабильность кристаллической решетки относительно сегнетоактивного колебания в неполярной фазе СЭ и позволяет рассматривать температурную зависимость частоты этого колебания.

Указанные эффекты широко обсуждаются в рамках различных микроскопических моделей, однако последнее часто носит лишь качественный характер. В этой связи существенный интерес представляет рассмотрение возможностей количественной оценки эффектов. При этом, учитывая трудности непосредственных теоретических расчетов значений интересующих величин, логично обратить внимание на изыскание путей их экспериментального определения на основе конкретной модели мягкой моды колебаний СЭ. Введение в рамках выбранной модели соответствующих характеристик

компенсации сил и ангармонизма и установление их взаимосвязи с экспериментально определенными величинами позволило бы провести ценное сравнение различных СЭ, представляющее особо большой интерес в случае изучения систем сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР).

Одной из важнейших макроскопических характеристик СЭ и СЭФД, наиболее непосредственно отражающей температурную зависимость тонкого баланса сил отталкивания и притяжения в определенном оптически активном нормальном колебании кристалла, является температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  в неполярной фазе веществ. Имея новые экспериментальные данные о зависимости  $\epsilon(T)$  для ряда систем перовскитовых СЭТР /3/, нами было обращено внимание на возможность привлечения в качестве теоретической основы обсуждения результатов широко известной модели ангармонических осцилляторов (АО) /4/. Анализ общей идеологии и результатов обработки встречаемого в различных конкретных вариантах модели АО показал возможность установления двух параметров модели, представляющих собой соответствующие характеристики отмеченных выше эффектов и имеющих простую связь с экспериментально определяемыми величинами - постоянной и температурой Кюри - Вейсса.

Модель АО нами рассматривается как модель слабо ангармонического "мягкого" сегнетоактивного нормального колебания в неполярной фазе кристалла. При этом соответствующее нормальное колебание представляется движением системы электрически взаимодействующих АО /5,6/. В качестве элементарного АО рассматривается соответствующее "мягкому" нормальному колебанию движение участвующего в этом колебании комплекса ионов элементарной ячейки кристалла. Более детально это движение не анализируется. В этом основное отличие нашей трактовки модели АО от других известных ее обсуждений, где обычно рассматривается движение отдельных, так называемых "сегнетоактивных" ионов решетки. Математическая обработка модели остается прежней

и общеизвестна, разве только смещения АО рассматривается в системе нормальных координат.

Наконец, нам представляется особо важным то обстоятельство, что предлагаемая трактовка модели АО позволяет в определенном приближении вести рассмотрение не только сегнетоактивных нормальных колебаний кристаллов исходных компонент твердых растворов, но также и соответствующих колебаний СЭТР<sup>\*</sup>). При этом следует только учесть, что в последнем случае оперируем "усредненными" элементарными АО, так как состав рассматриваемых комплексов ионов для различных элементарных ячеек кристалла - твердого раствора отличается.

Электрическая поляризация кристалла  $\langle P \rangle$ , обусловленная сегнетоактивным ангармоническим нормальным осциллятором - "мягким" нормальным колебанием, равна

$$\langle P \rangle = \frac{q \langle u \rangle}{V} = Nq \langle u \rangle \quad (1)$$

где  $\langle u \rangle$  - среднее смещение АО,  $u$  - нормальная координата,  $q$  - эффективный заряд комплекса ионов элементарной ячейки, участвующих в нормальном колебании;  $V$  - объем и концентрация элементарных ячеек кристалла. Для простоты пренебрегаем электронной поляризуемостью ионов элементарной ячейки.

Среднее смещение АО находится путем стандартного усреднения, представляя потенциальную энергию АО в виде /6,8/

$$U(u) = \frac{a}{2} u^2 + \frac{b}{4} u^4 - qFu \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$  - феноменологические константы описания потенциальной "ямы" АО;  $F$  - локальное, усредненное по отношению к элементарной ячейке электрическое поле, определяемое для систем кубической симметрии известным способом Лоренца  $F = \bar{E} + \beta \langle P \rangle$ .

\* - непосредственное экспериментальное изучение мягкой моды колебаний перовскитовых твердых растворов методом комбинационного рассеяния проведено в работах Пинчука /7/.

В результате дальнейшей обработки модели, предполагая наличие слабых полей и малой анигармоничности, получаем следующее выражение для температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости /6/

$$\epsilon(T) = \frac{4\pi N \frac{q^2}{\alpha}}{1 - \beta N \frac{q^2}{\alpha} + 3 \frac{b}{\alpha^2} kT} \quad (3)$$

где  $T$  - температура,  $k$  - постоянная Больцмана.

Теперь можно ввести следующие интересующие нас характеристики модели

$$R = \beta N \frac{q^2}{\alpha} - 1 \quad G = 3 \frac{b}{\alpha^2} k \quad (4)$$

Поскольку полученная зависимость  $\epsilon(T)$  обусловлена только вкладом сегнетоактивного "мягкого" колебания, то сравнение с экспериментом должно быть проведено в области достаточно высоких значений диэлектрической проницаемости, т.е. непосредственно вблизи области СЭФП. Тогда действительно доминирует вклад "мягкой" моды и экспериментально определяемая зависимость  $\epsilon(T) = \epsilon_L + C_N(T - T_0)^{-1}$  с достаточной точностью может быть описана приближением  $\epsilon(T) \approx C_N(T - T_0)^{-1}$ . С учетом этого, а также (4) и того, что с погрешностью порядка 1% имеем  $\beta N \frac{q^2}{\alpha} \approx 1$ , выражение (3) может быть представлено в виде

$$\epsilon(T) = \frac{3}{GT - R} = \frac{C_N}{T - T_0} \quad (5)$$

где  $R = 3T_0 C_N^{-1}$ ,  $G = 3C_N^{-1}$ .

Как это следует из выражений (2) и (4), параметр  $G$  является приведенной характеристикой анигармонизма движения АО и может быть рассмотрен как параметр анигармоничности сегнетоактивного нормального колебания.

Параметр  $R$  представляет собой характеристику меры компенсации электрической смещающей и линейной возвращающей сил, следовательно, может быть интерпретирован в рамках гармонического приближения рассмотрения движения.

В этой связи имеем /9/

$$\omega_{\tau 0}^2 = \frac{\alpha - \beta N q^2}{m} = \frac{\alpha}{m} \left( 1 - \beta N \frac{q^2}{\alpha} \right) = -R \omega_0^2 \quad (6)$$

где  $\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$  - частота электрически невзаимодействующих осцилляторов, определяемая только гармонической квазиупругой силой;  $\omega_{\tau 0}$  - частота, определяемая гармонической квазиупругой и электрической смещающей силой;  $R$  - параметр компенсации смещающей и линейной возвращающей сил или параметр перенормировки частоты электрическим взаимодействием осцилляторов в гармоническом приближении.

В случае рассмотрения сегнетоактивных нормальных колебаний  $R > 0$ , откуда согласно (6) следует отрицательное значение квадрата частоты колебаний  $\omega_{\tau 0}^2 < 0$ . Последнее означает известное ограничение гармонического приближения, запрещающее реальное существование "мягкого" сегнетоактивного колебания. Оно становится реальным из-за наличия ангармонизма соответствующего колебания, учет которого приводит также к температурной зависимости частоты "мягкого" сегнетоактивного колебания. В рамках рассматриваемой модели последняя может быть получена, если согласно предположению слабо ангармонизма допустить представление выражения (3) как статического, случая общеизвестного дисперсионного соотношения в гармоническом приближении задачи. При этом, если учесть, что сила осциллятора  $A$  слабо ангармонического нормального осциллятора остается такой же как для гармонического осциллятора ( $A = N q^2/m$ ) или, другими словами, учет ангармонизма подобно учету электрического взаимодействия элементарных ионных осцилляторов, приводит лишь к соответствующей перенормировке частоты колебаний, тогда приравнение выражения (3) указанному выражению статической диэлектрической проницаемости для одного нормального колебания и в пренебрежении электронной поляризуемостью сводится к умножению числителя и знаменателя (3) на  $\frac{\alpha}{m}$ . В результате этого имеем

$$\epsilon(T) = \frac{4\pi N q^2/m}{\frac{\alpha}{m} (1 - \beta N q^2/\alpha + 3b/\alpha^2 kT)} = \frac{4\pi A}{\omega_{\tau 0}^2} \quad (7)$$

Как видно из полученного соотношения (7), с учетом (4) температурная зависимость частоты слабо ангармонического нормального колебания может быть представлена в следующем виде

$$\omega_{T_0}^2 = \omega_0^2 (GT - R) \quad (8)$$

где для неполярной фазы  $GT > R$ , следовательно,  $\omega_{T_0}^2 > 0$  и  $\varepsilon(T) > 0$ .

Выражение (8) отражает суммарный результат перенормировки частоты  $\omega_0$  электрическим взаимодействием ионов и ангармонизмом (нелинейностью) квазиупругой силы взаимодействия. Оно аналогично знаменателю выражения (3) отражает тонкий баланс сил взаимодействия структурных элементов кристалла, температурная зависимость которого и приводит к СЭФП. При  $T = T_0$  имеем

$$GT_0 = R \quad \begin{cases} \varepsilon(T) = \infty \\ \omega_{T_0}^2 = 0 \end{cases} \quad T_0 = RG^{-1} \quad (9)$$

Наконец, с целью увязывания приводимых в настоящей работе данных с работами других авторов, также использующих представления модели АО, можно указать аналоги рассматриваемого нами параметра  $R$ . Так, например, в работе Смоленского и Козловского /10/  $R = eA/c - I$ . Аналогом параметра  $R$  в работе Вакса /2/ является величина  $I - a/v_0$  (одноионная модель в нулевом приближении самосогласованного поля). Подобно соответствующие аналоги имеет также параметр  $G$ .

Основные данные для экспериментального определения значений характеристик ангармонического нормального осциллятора содержит наша работа /3/, в которой установлено выполнение в неполярной фазе перовскитовых СЭТР обобщенного закона Кюри-Вейсса  $\varepsilon(T) = \varepsilon_1 + C_W / (T - T_0)^{-1}$  независимо от конкретных особенностей СЭФП (четкий, размытый), а также определены концентрационные зависимости значений параметров этого закона. При этом полагается, что зависимость

$\varepsilon(T)$ , получаемая в рамках модели АО, соответствует области температур в неполярной фазе вблизи СЭФП, где  $\varepsilon(T) \approx C_W (T - T_0)^{-1}$ .

Экспериментальные результаты изучения ряда систем классических СЭТР со структурой типа перовскита приведены в таблице I и рис. I-5.

В таблице приводятся концентрационные зависимости параметров  $C_W$ ,  $T_0$  и  $R$ ,  $G$ , полученные на основе графически сглаженных экспериментальных зависимостей  $C_W(x)$  и  $T_0(x)$ . Последние, в свою очередь, представляют собой усредненные для каждой концентрации СЭТР данные. Из-за влияния технологических факторов изготовления поликристаллических СЭТР имеется разброс значений параметров конкретных образцов около средних: максимальные погрешности определения  $C_W$  и  $T_0$  составляют  $\Delta C_W / C_W = 10 - 15\%$ ,  $\Delta T_0 = 5 - 7$  град. Погрешность исследования каждого образца в отдельности  $\Delta C_W / C_W \approx 1\%$ ,  $\Delta T_0 \approx 1 - 2$  град. Значения постоянной Кюри-Вейсса скорректированы на пористость керамики. Табличный материал отображен на рис. I-5.

Как это следует из рассмотрения приводимых результатов, для СЭТР на основе титаната бария обнаруживается большая чувствительность изменений значений параметра  $R$  к замещению ионов в подрешетке титана чем в подрешетке бария, а также наличие максимума в его концентрационных зависимостях. Обращает внимание также качественно различный характер поведения значения параметра  $G$  в системах твердых растворов  $(Ba, Sr)TiO_3$  и  $(Pb, Sr)TiO_3$  в то время, как для систем  $Ba(Ti, Zr)O_3$  и  $Ba(Ti, Sn)O_3$  оно однотипно. Разумеется, объяснение этих интересных фактов уже выходит за рамки рассматриваемой простой модели и требует гораздо более подробного микроскопического изучения.

На рис. 5 приводится совместное графическое представление всех характеристик в зависимости от состава и концентрации СЭТР. Наряду с классическими сегнетоэлектриками  $BaTiO_3$  и  $PbTiO_3$ , а также "виртуальным" сегнетоэлектриком  $SrTiO_3$  и СЭТР на их основе, на этом рисунке отражены значения соответствующих параметров и для  $CaTiO_3$  по данным /II/. Наличие  $R < 0$ , следовательно,  $T_0 < 0^\circ K$ , отражает экспериментальный факт отсутствия в титанате кальция СЭФ.

Т а б л и ц а I

Система СЭТР	Конц. X (% моль)	$C_w \cdot 10^{-5}$ (град)	$T_0$ (°K)	$R \cdot 10^2$	$G \cdot 10^5$ (град <sup>-1</sup> )
$(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$	0	1,15	398	1,03	2,59
	2,5	1,13	390	1,04	2,66
	10	1,04	370	1,07	2,88
	20	0,96	339	1,06	3,12
	30	0,90	308	1,03	3,33
	40	0,85	276	0,98	3,53
	50	0,80	241	0,90	3,75
	60	0,76	208	0,82	3,94
	70	0,72	164	0,68	4,17
	80	0,70	122	0,52	4,28
	90	0,68	82	0,36	4,41
100	0,67	29	0,13	4,48	
$(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$	0	1,54	763	1,49	2,01
	40	1,22	478	1,18	2,46
	50	1,13	403	1,07	2,66
	60	1,03	328	0,96	2,91
	70	0,95	258	0,82	3,16
	80	0,85	183	0,65	3,53
	90	0,77	108	0,42	3,90
	100	0,67	29	0,13	4,48
$(1-x)Bi_{2/3x}TiO_3$	75	1,50	333	0,67	2,00
	80	1,34	291	0,65	2,24
	85	1,18	256	0,65	2,54
	90	1,02	216	0,64	2,94
	95	0,85	173	0,61	3,53
	100	0,67	29	0,13	4,48

Продолжение таблицы I

	Конц. x (% мол.)	$C_w \cdot 10^{-5}$ (град)	$T^0$ (°K)	$R \cdot 10^2$	$G \cdot 10^5$ (град <sup>-1</sup> )
$Ba(Ti_{1-x}Zr_x)_3O_3$	0	1,15	398	1,03	2,59
	1	1,14	398	1,05	2,63
	2,5	1,11	397	1,08	2,70
	5	1,07	393	1,10	2,80
	7,5	1,03	388	1,13	2,91
	10	0,99	383	1,16	3,03
	12,5	0,96	375	1,17	3,12
	15	0,94	368	1,175	3,19
	20	0,90	353	1,18	3,33
	25	0,85	331	1,17	3,53
	30	0,80	306	1,15	3,75
$Ba(Ti_{1-x}Sr_x)_3O_3$	0	1,15	398	1,03	2,59
	1	1,12	393	1,05	2,68
	2,5	1,08	384	1,07	2,78
	5	1,01	371	1,11	2,97
	7,5	0,95	357	1,13	3,15
	10	0,90	343	1,145	3,33
	12,5	0,86	327	1,14	3,48
	15	0,82	311	1,14	3,66
	20	0,75	280	1,12	4,00
	25	0,69	241	1,05	4,35

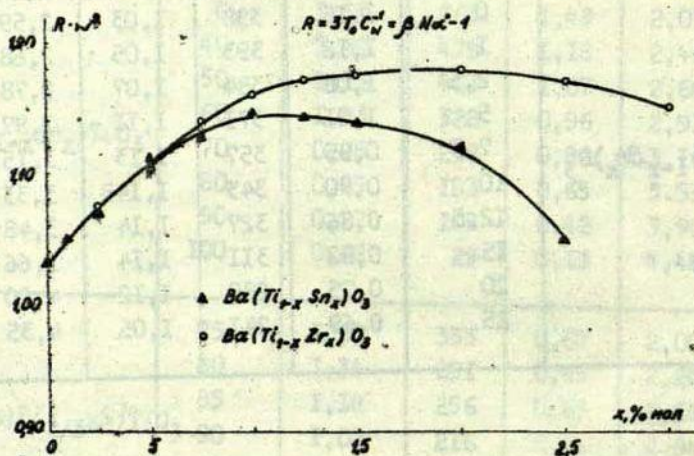
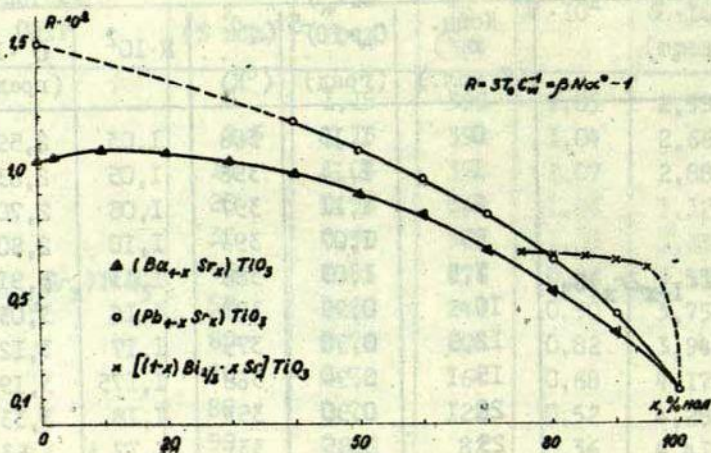


Рис. 1, 2. Концентрационная зависимость характеристики компенсации электрической (сдвигающей) и линейной квазиупругой (возвращающей) сил  $R$  в системах перовскитовых СЭТР.

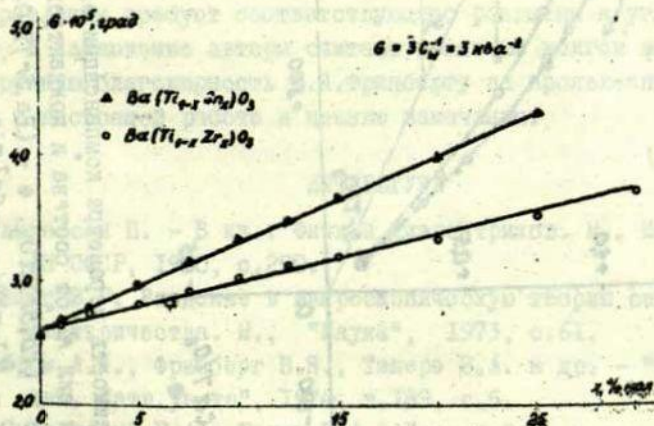
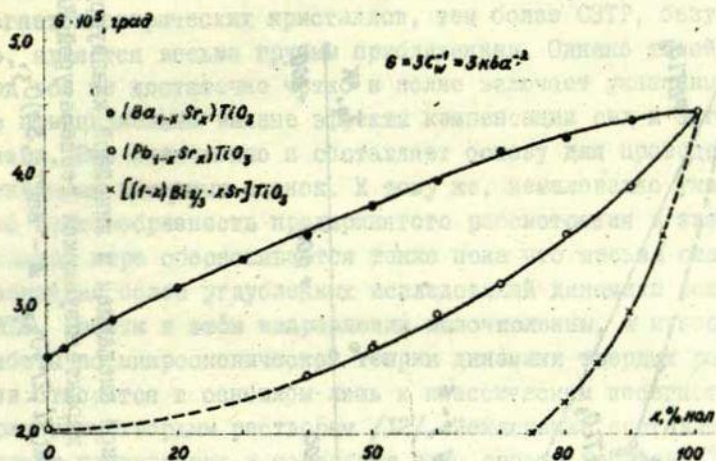


Рис. 3, 4. Концентрационная зависимость приведенной характеристики ангармонизма  $G$  в системах перовскитовых  $ABO_3$ .

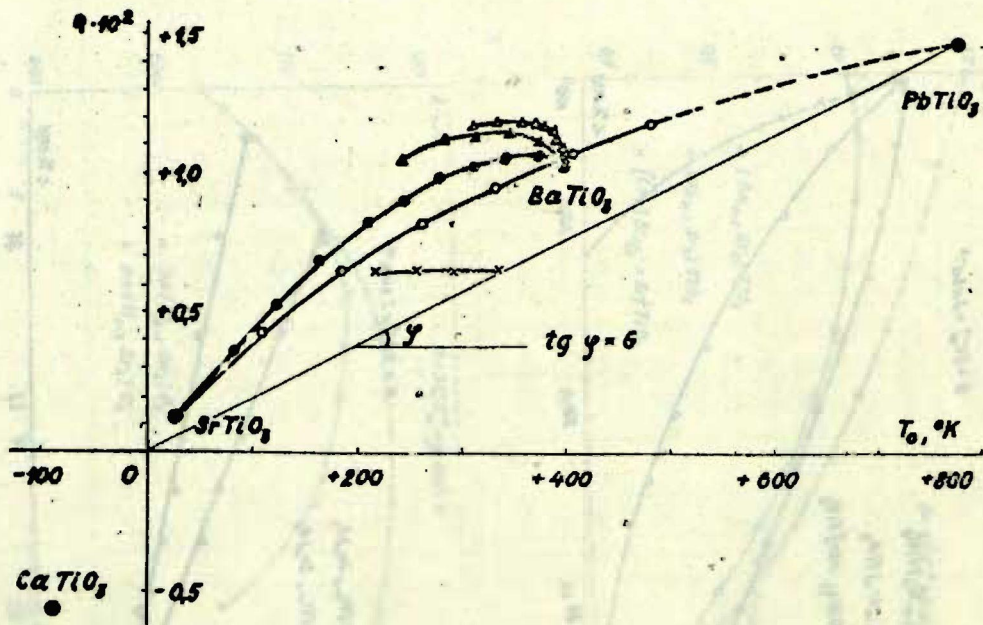


Рис.5. Зависимость параметра компенсации электрической смещающей и линейной квазиупругой возвращающей сил  $R$  от состава и концентрации СЭТР, характеризующихся температурой Кюри-Вейсса  $T_0$  (o -  $(\text{Pb},\text{Sr})\text{TiO}_3$ , • -  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ ,  $\Delta$  -  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ ,  $\blacktriangle$  -  $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ , x -  $[(1-x)\text{Bi}_{2/3}\text{xSr}]\text{TiO}_3$ ).

Подводя итоги настоящей работы, можно отметить следующее. Проведенное нами рассмотрение мягкой моды колебаний сегнетоэлектрических кристаллов, тем более СЭТР, безусловно, является весьма грубым приближением. Однако такой подход все же достаточно четко и полно включает указанные выше принципиально важные эффекты компенсации сил и ангармонизма. Это собственно и составляет основу для проведения некоторых исходных оценок. К тому же, немаловажно указать, что целесообразность предпринятого рассмотрения в значительной мере обосновывается также пока что весьма слабым развитием более углубленных исследований динамики решетки СЭТР. Работы в этом направлении малочисленны, а известные работы по микроскопической теории динамики твердых растворов относятся в основном лишь к классическим несегнетоэлектрическим твердым растворам /12/. Исключения составляют появившиеся в последние годы работы Зайцева /13/ и Консина /14/, положившие начало развитию последовательной микроскопической теории СЭТР. Следовательно, изучение динамики решетки СЭТР еще только начинается и работы в этом направлении требуют соответствующего развития и углубления.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить искреннюю благодарность В.Я.Фрицбергу за проявленный интерес к настоящей работе и ценные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андерсон П. - В кн.: Физика диэлектриков. М., Изд-во АН СССР, 1960, с.290.
2. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. М., "Наука", 1973, с.61.
3. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере З.А. и др. - "Ученые зап. Латв.ун-та", 1974, т.189, с.5.
4. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., "Наука", 1971, с.81.

5. Aizu K. - Journ.Phys.Soc.Japan, 1966, v. 21, p. 1240.
6. Фрицберг В.Я. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с.7.
7. Pinczuk A. - Solid State Communications, 1973, v.12, p.1035.
8. Boguslavski S. - Phys.Z., 1914, v.15, p.265.
9. Барфус Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. М., "Мир", 1970, с.203.
10. Смоленский Г.А., Козоловский В.Х. - ЖТФ, 1953, т.23, с. 446.
11. Rupprecht G. Bell R.C. - Phys.Rev., 1964, v.135, No.3A, p.748.
12. Chang I.F., Mitra S.S. - Advances of Physics, 1971, v.20, No.85(May), p.359.
13. Байцев Р.О. ФТТ, 1973, т.15, № 4, с.1196.
14. Конси. П.И. ФТТ, 1974, т.16, № 9, с.2709.

Л.А.Шебанов, В.Я.Фрицберг

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНИЯ ПРАВИЛА ВЕГАРДА И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ФЛУКТУАЦИЙ СОСТАВА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ  
 $BaTiO_3$  И  $SrTiO_3$

При исследовании любых явлений в сегнетоэлектрических твердых растворах (СЭТР) данные о их структуре имеют исключительно важное значение. Рентгеноструктурным исследованиям твердых растворов со структурой перовскита посвящено значительное количество работ (см., например, /1-10/), однако в большинстве из них исследования проводились только в области комнатных температур. Кроме того, сравнение полученных результатов указывает на довольно большой разброс в данных различных авторов, - и поэтому, в частности, трудно установить степень выполнения правила Вегарда в различных системах СЭТР.

Необходимо заметить, что систематическое исследование выполнимости правила Вегарда для СЭТР до сих пор не проводилось. Причина последнего, очевидно, кроется в некоторых трудностях технического, а также и принципиального характера, так как проверку целесообразно проводить для кубической фазы, в то время как при комнатной температуре у многих составов наблюдаются искажения структуры, связанные с возникновением спонтанной поляризации.

В настоящей работе ставились две задачи:

1) выявить степень выполнения правила Вегарда в кубической фазе в твердых растворах на основе  $BaTiO_3$  (при замене  $Ba$  на  $Pb$ ,  $Sr$  и  $Ti$  на  $Sn$ ,  $Zr$ ) и  $SrTiO_3$  (при замене  $Sr$  на  $Ba$ ,  $Pb$ ,  $Bi$ ,  $Ca$  и  $Ti$  на  $Sn$ );

2) попытаться определить величины возможных флуктуаций состава в микрообластях исследуемых образцов твердых растворов.

Решение первой задачи позволяет лучше понять закономерности, которые наблюдаются при изучении различных физических свойств СЭТР /II/, а также является необходимой предпосылкой для решения второй задачи. Важность второй задачи в свою очередь вытекает из того, что в достаточной мере не выяснена роль флуктуаций состава в явлении размытия фазовых переходов в системах СЭТР /I2/.

Отметим, что для более полного решения последней задачи, конечно, желательно привлечение таких современных методов исследования, как, например, рентгеновский локальный анализ, позволяющий сопоставить состав исходных компонентов с фактическими концентрациями на участках величиной не более  $1 \text{ мкм}^2$ . Однако сложность экспериментальной методики пока не позволяет проводить подобные исследования в широком масштабе, поэтому нами предпринята попытка частично решить указанную задачу методами классического структурного анализа. Исследование проводилось на примере систем СЭТР.  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ ,  $(\text{Sr}, \text{Bi}_{2/3})\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ .

Измерения проводились на дифрактометре УРС-50-ИМ с применением  $\text{Cu K}\alpha$  излучения.  $\text{K}\beta$  излучение отделялось при помощи  $\text{Mn}$  фильтра. Высокотемпературная часть исследований осуществлялась на специально сконструированной приставке, обеспечивающей точность поддержания температуры  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Точность определения абсолютных значений температуры ограничивалась точностью градуировки термпары и оценивается нами в  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Время просчета по точкам гарантировало достижение относительного стандартного отклонения в определении интенсивности дифрагированного излучения не более  $\pm 2\%$ . Нестабильность первичного пучка за время работы контролировалась по интенсивности фона и не превышала погрешности в определении интенсивности линии.

Для чистого  $\text{BaTiO}_3$  и при изовалентных замещениях, увеличивающих размеры элементарной ячейки, в область задних отражений излучения попадает дифракционная линия с  $\sum h_i^2 = 26$ , что позволяет провести точное определение па-

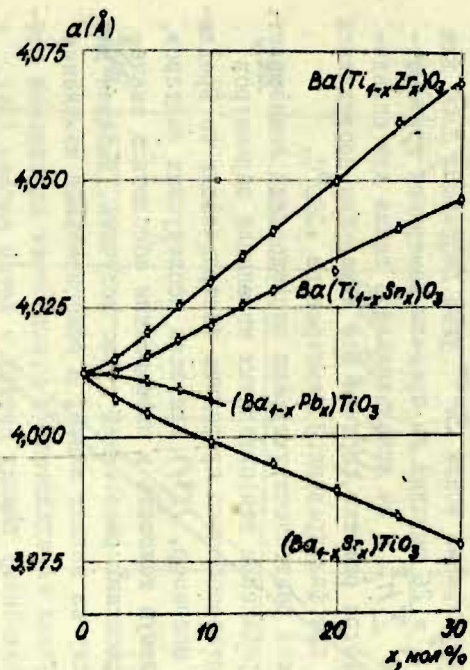
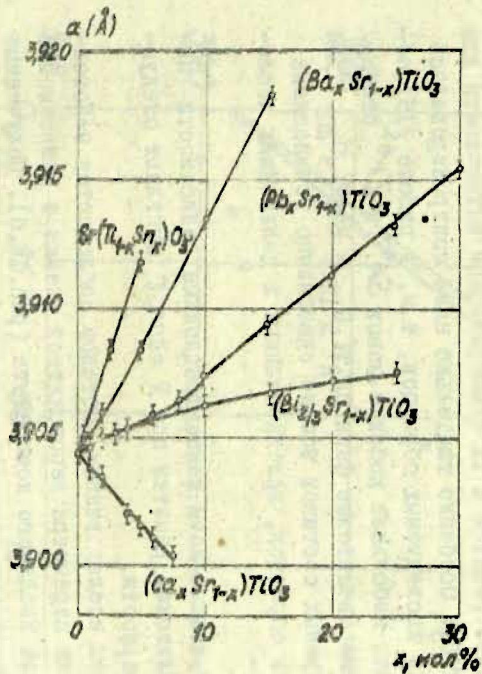


Рис. 1. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки в твердых растворах : а) на основе  $\text{SrTiO}_3$  (при  $T = +20^\circ\text{C}$ )  
 б) на основе  $\text{BaTiO}_3$  (при  $T = +180^\circ\text{C}$ )

раметра решетки и исследование эффектов, проявляющихся в уширении дифракционных линий. Однако для точного исследования формы дифракционного пика нами выбрана линия с

$\sum h_i^2 = 24$ , поскольку для системы  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  при увеличении концентрации ионов  $\text{Sr}^{2+}$  угол дифракции  $2\theta$  для линии с  $\sum h_i^2 = 26$  выходит за пределы измерений гониометра. Линия с  $\sum h_i^2 = 24$  использовалась также для определения параметра решетки, причем все измерения проводились в парафазе при фиксированной температуре  $+180^\circ\text{C}$ .

Практика рентгеноструктурных исследований показывает, что для определения относительных изменений параметров решетки целесообразно проводить экстраполяцию по Бредли-Джю (см., например, /13/) для всех исследуемых составов, т.к. приемлемую точность в определении абсолютных значений межплоскостных расстояний можно получить, выбирая для расчетов одну из задних линий, а относительные изменения в обоих случаях определяются с практически одинаковой точностью. К подобному выводу пришел и автор работы /14/, в которой проведено на наш взгляд наиболее точное определение параметров решетки и их температурной зависимости для чистого  $\text{BaTiO}_3$ . Особенно тщательно нами контролировалась однофазность исследуемых образцов, т.к. в работе /15/ обнаружено, что небольшие добавки ионов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  стабилизируют перовскитовые фазы  $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ . Для всех исследуемых составов вполне однозначно установлена однофазность образцов, использованных в дальнейших исследованиях.

1. Полученные нами концентрационные зависимости параметра кубической решетки при  $T = \text{const}$  выявляют следующие закономерности.

Для всех исследуемых составов наблюдается монотонное изменение параметра перовскитной ячейки в зависимости от количества вводимого компонента (рис. 1а, б). Полученные некоторыми авторами значительные отклонения от правила Vegarda, например, в работе /1/, для системы  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  (см. сравнение с нашими данными - на рис. 2), не являются

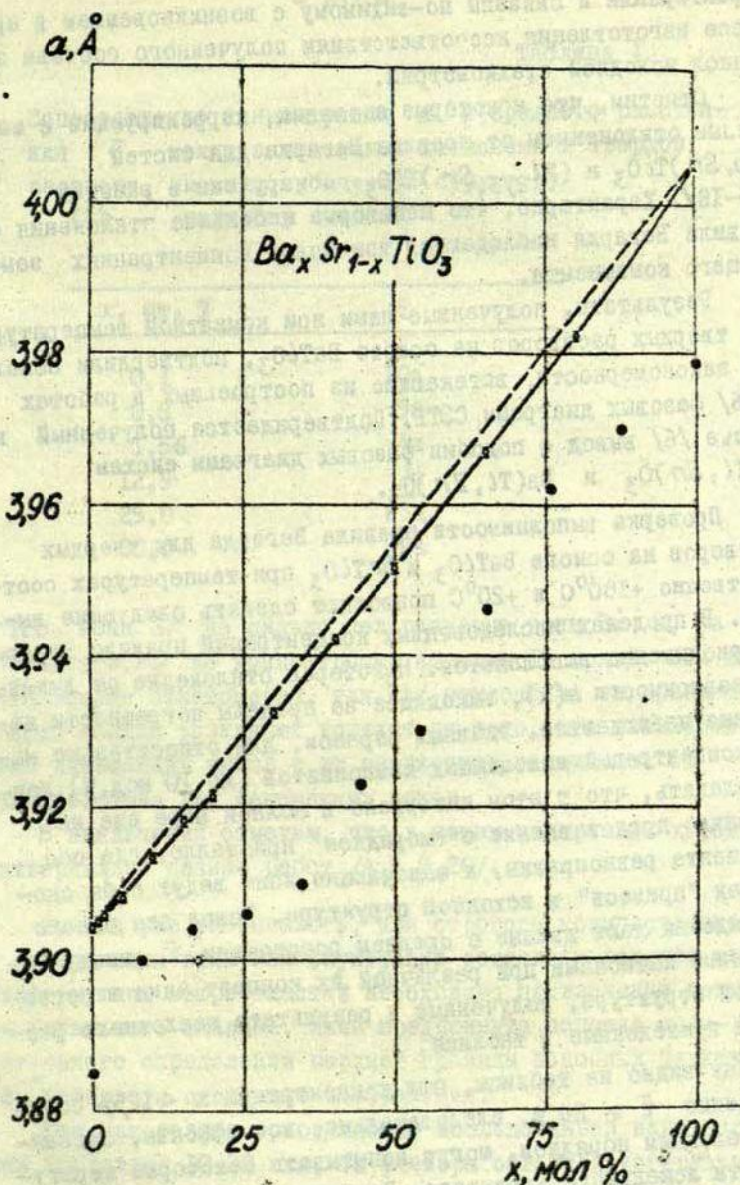


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра  $\bar{a} = \sqrt[3]{a^2 c}$  для твердого раствора  $(Ba, Sr)TiO_3$  при  $T=20^\circ\text{C}$ . o - наши данные, • - данные работы [1].

характерными и связаны по-видимому с возникновением в процессе изготовления несоответствиям полученного состава заданной исходной стехиометрии.

Отметим, что некоторые аномалии, коррелирующие с заметным отклонением от правила Вегарда для систем  $(Pb, Sr)TiO_3$  и  $(Bi_{2/3}, Sr)TiO_3$  обнаружены в работах /16-18/. Характерно, что некоторые небольшие отклонения от правила Вегарда наблюдаются при малых концентрациях замещающего компонента.

Результаты, полученные нами при комнатной температуре для твердых растворов на основе  $BaTiO_3$ , подтвердили основные закономерности, вытекающие из построенных в работах /2,6/ фазовых диаграмм СЭТР. Подтверждается полученный в работе /6/ вывод о подобии фазовых диаграмм систем  $Ba(Ti, Sn)O_3$  и  $Ba(Ti, Zr)O_3$ .

Проверка выполнимости правила Вегарда для твердых растворов на основе  $BaTiO_3$  и  $SrTiO_3$  при температурах соответственно  $+180^\circ C$  и  $+20^\circ C$  позволяют сделать следующие выводы. В пределах исследованных концентраций правило Вегарда приближенно выполняется. Некоторое отклонение от линейной зависимости  $a(x)$ , выходящее за пределы погрешности измерения наблюдаются, главным образом, для относительно малых концентраций замещающих компонентов (до 10 мол.%). Можно полагать, что в этом интервале в полной мере еще не применимо представление о "гибридном" кристалле, где оба компонента равноправны, и замещающие ионы ведут себя скорее как "примесь" в исходной структуре. Повод для такого утверждения дают данные о среднем расстоянии  $\bar{r}$  между замещающими катионами при различной их концентрации в перовскитной структуре, полученные в результате несложного расчета и приведенные в таблице.

Как видно из таблицы, при концентрации  $x < 12,5\%$  соответственно  $\bar{r} > 2a$  и, следовательно, все эффекты, связанные с ближним порядком, могут испытывать некоторые нерегулярности локального характера. Наиболее значительные отклонения от правила Вегарда наблюдаются при замещении в

Таблица I

Сопоставление концентрации  $x$  и среднего расстояния  $\bar{r}$  между замещающими катионами в твердом растворе, имеющим кубическую структуру ( $a$  - параметр ячейки)

$x$ , ат. %	$\bar{r}$
0,1	10a
0,8	5a
1,56	4a
12,5	2a
25,0	$\sqrt{3}a$
50,0	$\sqrt{2}a$

$SrTiO_3$  иона  $Sr$  на сильно поляризуемые ионы  $Bi$  и, в особенности,  $Pb$  до концентраций порядка 15 мол.%. Эти явления вполне закономерны, так как отклонения от правила Вегарда обычно возникают вследствие того, что взаимодействие замещающих ионов с их окружением отличается от взаимодействия для замещающих ионов.

В заключении отметим, что в наших измерениях хорошо подтвердились данные работ [4,8,9,20].

2. Как уже указывалось, для строгого количественного определения величины флуктуаций состава и радиуса соответствующих микрообластей необходимо привлечение методов локального анализа. Нами предпринята попытка количественного определения верхней границы подобных флуктуаций, используя следующие соображения.

Так как размер кристаллитов исследованной нами керамики составлял 10-20 мкм, то размеры областей когерентного рассеяния (монокристаллические фрагменты) очевидно не меньше 1 мкм, вследствие чего не происходит уширение дифракционных линий за счет дисперсности материала (отказ от

этого предположения уменьшает верхнее значение определяемых нами флуктуаций). Предполагается, что в указанных кристаллических фрагментах сохраняется правильная решетка, однако допускается, что вследствие флуктуаций состава в некоторых из них решетка находится в состоянии упругой деформации за счет различия в ионных радиусах и образования вакансий. В результате параметры решетки имеют кривую распределения, в отличие от исходного (чистого) компонента, что рентгенографически проявляется в уширении дифракционных линий. Следуя соображениями, изложенным в работе [19], отметим, что в случае кубической решетки уширение непосредственно связано с относительным изменением параметра решетки:

$$\Delta(2\theta) = 2 \frac{\Delta a}{a} \cdot \operatorname{tg} \theta. \quad (1)$$

Выражение (1) получается дифференцированием уравнения Вульфа-Брегга с учетом масштаба  $2\theta$  по оси абсцисс. Предполагая, что правило Вегарда приближенно выполняется, можно связать изменение концентрации  $\Delta x$  с уширением рентгеновской линии

$$\Delta x = \frac{\Delta(2\theta) \cdot \operatorname{ctg} \theta}{2b}, \quad (2)$$

где  $b$  - коэффициент пропорциональности в правиле Вегарда. Если параметр решетки с введением второго компонента меняется достаточно медленно, то выражение (2) можно приближенно представить в более удобном для практических расчетов виде:

$$\Delta x = \frac{x}{2} \cdot \frac{\Delta(2\theta)}{|2\theta_0 - 2\theta_x|}, \quad (3)$$

где  $\Delta(2\theta)$  - уширение линии за счет факторов, упомянутых выше, а  $|2\theta_0 - 2\theta_x|$  - сдвиг пика при изменении концентрации второго компонента от 0 до некоторого значения  $x$ .

Подчеркнем, что нами оценивается только верхняя граница возможных концентрационных флуктуаций, поэтому не

Таблица 2

Твердый раствор	X, мол. %	$\Delta X$ , мол. %	$\frac{\Delta X}{X}$
$(Ba_{1-x}Sr_x)TiO_3$	0	0	0
	2,5	0,05	0,020
	5,0	0,08	0,016
	10,0	0,10	0,010
	15,0	0,11	0,007
	20,0	0,08	0,004
	25,0	0,14	0,005
	30,0	0,07	0,002
$(Ba_{1-x}Pb_x)TiO_3$	0	0	0
	2,5	0,16	0,064
	5,0	0,03	0,060
	7,5	0,19	0,025
	10,0	0,34	0,034
$Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$	0	0	0
	2,5	0,06	0,024
	5,0	0,04	0,008
	7,5	0,13	0,017
	10,0	0,26	0,026
	12,5	0,15	0,012
	20,0	0,26	0,013
	30,0	0,39	0,013

Твердый раствор	x, мол. %	$\Delta x$ , мол. %	$\frac{\Delta x}{x}$
$Ba_{1-x}(Ti_xZr_x)O_3$	0	0	0
	2,5	0,11	0,044
	5,0	0,11	0,022
	7,5	0,18	0,024
	10,0	0,24	0,024
	15,0	0,30	0,020
	20,0	0,43	0,021
	30,0	0,27	0,009
$(Sr_{1-x}Bi_{2/3x})TiO_3$	0	0	0
	4	0,54	0,13
	10	0,42	0,04
	15	0,32	0,02
	20	0,62	0,03
	25	2,08	0,08
$(Sr_{1-x}Pb_x)TiO_3$	0	0	0
	2	0,45	0,22
	4	0,79	0,20
	10	0,64	0,06
	15	0,81	0,05
	20	0,52	0,03
	30	0,20	0,007

рассматриваются другие возможные причины уширения линий. Необходимо отметить, что проблема разделения различных вкладов в уширение дифракционных линий весьма сложна в математическом отношении и для малых эффектов пока удовлетворительно не решена. Поэтому на основе модели, изложенной выше, нами экспериментально определялось полное уширение дифракционной линии с  $\sum h_i^2 = 24$  и находилось соответствующее изменение концентрации, согласно выражениям (2) и (3).

Полученные результаты, представленные в таблице 2, на позволяют сделать следующие выводы.

Для всех исследованных составов верхняя граница флуктуаций не превышает 0,5 мол.%. Наибольшие значения концентрационных флуктуаций в твердых растворах на основе  $BaTiO_3$  наблюдаются при замещениях иона титана; для составов  $Ba(Ti, Zr)O_3$  и  $Ba(Ti, Sn)O_3$  соответствующие численные значения равны 0,5 и 0,4 мол.% соответственно. В то же время, например, для твердого раствора  $(Ba, Sr)TiO_3$  верхняя граница флуктуаций состава меньше 0,2 мол.%.

Следует, конечно, четко представить, что полученное значение является усредненным, т.к. использованный подход позволяет получить лишь статистическую информацию о концентрационных неоднородностях в поликристаллическом материале.

Наблюдается некоторая тенденция к увеличению размытия дифракционных линий с увеличением количества замещающих ионов как в подрешетке А, так и в подрешетке В, однако относительные флуктуации  $\frac{\Delta x}{x}$  уменьшаются. Наблюдаемый эффект сравнительно мало выражен и вряд-ли он полностью объясняется флуктуациями состава, хотя влияние последних несомненно имеет место. Следует отметить, что метод мало пригоден для исследования систем, в которых параметр решетки в зависимости от состава меняется незначительно. В подобных случаях из-за малой чувствительности дифракционных линий к концентрационным неоднородностям получение надежных результатов затруднительно.

Отметим, что нами получены предварительные результаты так-же для системы  $(Sr, Vi_{2/3})TiO_3$ . Имеющиеся данные позволяют сделать вывод, что существенных отличий по сравнению с системами на основе  $BaTiO_3$  не наблюдается, за исключением концентраций, примыкающих к области предела растворимости 25 мол. %  $Vi_{2/3}$ , где наблюдается резкое уширение дифракционных линий. Можно предположить, что для указанных концентраций плотность вакансий становится столь значительной, что искажения решетки приводят к заметному размытию картины рентгеновской дифракции.

Резюмируя основные результаты проведенного исследования, следует еще раз указать, что фиксируемые в опыте искажения, возникающие в решетке, интерпретируются как косвенное проявление концентрационных неоднородностей, появляющихся в результате замещения одного сорта ионов другими. Несомненно, что подобная взаимосвязь имеет место, однако проблемы нахождения соответствующих более точных аналитических выражений представляет самостоятельный интерес и в настоящей работе рассматривается только приближенно. Поэтому полученные количественные значения концентрационных флуктуаций следует рассматривать только в рамках вышеупомянутой модели.

В заключение отметим, что полученные нами данные не противоречат результатам, приведенным в работе /21/.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Durst G., Grotenhuis M., Barkow A.G. - J. Amer. Cer. Soc., 1950, v.33, No.4, p.133.
2. Смоленский Г.А., Исупов В.А. - "Докл. АН СССР", 1954, т.86, вып. I, с.53.

3. Dungan R.H., Kane D.F., Bickford L.R. - J. Amer. Cer. Soc., 1952, v.35, No.12, p.318.
4. Nomura S., Sawada S. - J. Phys. Soc. Japan, 1955, v.10, p.108.
5. Смоленский Г.А. - "Журнал неорганической химии", 1956, т.1, вып. 6, с.402.
6. Вербицкая Т.Н., Жданов Г.С., Веневцев Ю.Н. и др. - "Кристаллография", 1958, т.3, вып.2, с.186.
7. Веневцев Ю.Н., Бондаренко В.С., Жданов Г.С. и др. - "Кристаллография", 1961, т.6, вып.3, с.375.
8. Капышев А.Г., Веневцев Ю.Н. - "Кристаллография", 1963, т.8, вып.2, с.269.
9. Mitsui T., Westphal R. - Phys. Rev., 1961, v.124, No.5, p.1354.
10. Heywang W., Schöfer R. - Z.f. angew. Phys., 1965, Bd.20, Hf.1, s.10.
11. Фрицберг В.Я. - В кн.: "Титанат бария". М., "Наука", 1973, с.86.
12. Смоленский Г.А., Исупов В.А. и др. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., "Наука", 1971.
13. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., Изд-во физ. мат. лит., 1961.
14. Joho P. Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten und des Ausdehnungskoeffizienten von Barium-titanat. 1964, Bd.120, Hf.4/5, s.329.
15. Jonker G.H., Kwestroo W. - J. Amer. Cer. Soc., 1958, v.41, p.390.
16. Пуриныш Э.Х., Фрицберг В.Я. - Тез. докл. УШ Всесоюзн. конф. по проблемам исследования свойств сегнетоэлектриков. Ужгород, 1974, ч.1, с.160.

17. Гринвалд Г.Ж., Гаевскис А.П., Фрицберг В.Я. - Тез. докл. VIII Всесоюзн. конф. по проблемам исследования свойств сегнетоэлектриков. Ужгород, 1974, ч. I, с. 164.
18. Звиргзд Ю.А., Шебанов Л.А., Фрицберг В.Я. - Тез. докл. VIII Всесоюзн. конф. по проблемам исследования свойств сегнетоэлектриков. Ужгород, 1974, ч. II, с. 40.
19. Shirasaki S., Taka hashi K., Kakegawa K. - J. Amer. Cer. Soc., 1973, v. 56, No. 8, p. 430.
20. Кисилева К.В., Богданов С.В. - ФТТ, 1963, т. 5, вып. II, с. 3133.
21. Заславский А.И., Лейкин Б.Б., Дедегжаев Т.Т. - "Электронная техника", сер. I4 (Материалы), 1969, вып. 4(20), с. 83.

Л. А. Шебанов

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНО-  
КУБИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  
(Pb-Sr)TiO<sub>3</sub>

Рентгенографическому исследованию PbTiO<sub>3</sub> и SrTiO<sub>3</sub> посвящен ряд работ /1-4/. Однако, по имеющимся у нас данным, отсутствуют работы по определению температурных зависимостей микроскопических параметров для твердых растворов (Pb-Sr)TiO<sub>3</sub> в широком интервале температур, включающем область фазового перехода. В данной работе сделана попытка частично восполнить этот пробел.

Измерения проводились на дифрактометре УРС-50-ИМ с применением Fe K<sub>α</sub> излучения и Mn фильтра для отделения β составляющей спектра характеристического излучения. Исследовалось расщепление дифракционного максимума 200 методом просчета профиля линии по точкам. Более подробное описание высокотемпературной приставки и методики измерения приведено в работе /5/.

Результаты исследований

Анализ полученных температурных зависимостей параметров элементарной ячейки твердых растворов (Pb-Sr)TiO<sub>3</sub> выявляет ряд характерных особенностей.

I. Для всех исследованных составов вплоть до замещения 60% ионов Pb<sup>2+</sup> ионами Sr<sup>2+</sup> наблюдается четкий скачок параметров элементарной ячейки в точке фазового перехода. Одновременно нами наблюдалось также сосуществование тетраго-

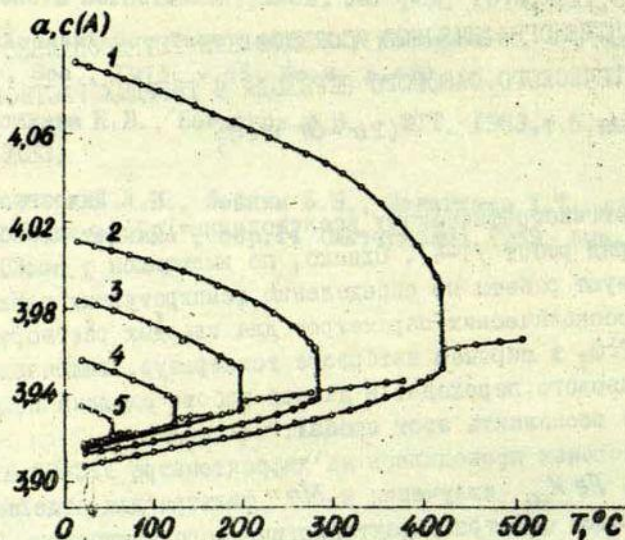


Рис. I. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки сегнетоэлектрических твердых растворов системы  $(Pb - Sr)TiO_3$ : 1 -  $(0,9Pb - 0,1Sr)TiO_3$ ; 2 -  $(0,7Pb - 0,3Sr)TiO_3$ ; 3 -  $(0,6Pb - 0,4Sr)TiO_3$ ; 4 -  $(0,5Pb - 0,5Sr)TiO_3$ ; 5 -  $(0,4Pb - 0,6Sr)TiO_3$ .

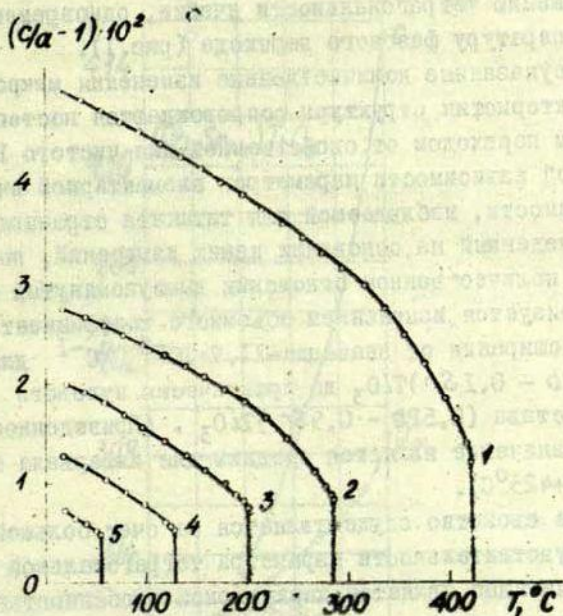


Рис.2. Температурная зависимость тетрагональности сегнето-  
электрических твердых растворов системы  $(Pb-Sr)TiO_3$ :  
1 -  $(0,9Pb-0,1Sr)TiO_3$ ; 2 -  $(0,7Pb-0,3Sr)TiO_3$ ;  
3 -  $(0,6Pb-0,4Sr)TiO_3$ ; 4 -  $(0,5Pb-0,5Sr)TiO_3$ ;  
5 -  $(0,4Pb-0,6Sr)TiO_3$ .

нальной и кубической фаз в температурной области порядка  $T_c \pm 1^\circ\text{C}$ . Указанные обстоятельства позволяют отнести исследованные структурные изменения к типу фазового перехода I рода.

2. Постепенная замена ионов  $\text{Pb}^{2+}$  ионами  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к уменьшению тетрагональности ячейки, одновременно понижая температуру фазового перехода (рис.1).

3. Вышеуказанные количественные изменения микроскопических характеристик структуры сопровождаются постепенным качественным переходом от свойственной для чистого  $\text{PbTiO}_3$  температурной зависимости параметров элементарной ячейки /2/ к зависимости, наблюдаемой для титаната стронция /4/. Расчет, проведенный на основании наших измерений, показывает, что в количественном отношении вышеупомянутый переход характеризуется изменением объемного коэффициента термического расширения от значения  $-11,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  для состава  $(0,9 \text{ Pb} - 0,1 \text{ Sr})\text{TiO}_3$  до практически нулевого значения для состава  $(0,5 \text{ Pb} - 0,5 \text{ Sr})\text{TiO}_3$ . (Приведенное отрицательное значение является средним для интервала температур  $+20 - +425^\circ\text{C}$ ).

Указанное свойство осуществляется за счет большой температурной чувствительности параметра тетрагональной ячейки  $c$ , что очевидно является характерной особенностью титаната свинца и твердых растворов на его основе при небольших количествах замещающего компонента в положении А.

Параметр  $\alpha$  обнаруживает существенно более слабую зависимость от температуры, причем указанная особенность наблюдается также для концентрационной зависимости параметров ячейки (рис.3,4). Упомянутые различия коэффициентов линейного термического расширения соответственно для параметров  $c$  и  $\alpha$  уменьшаются с приближением к области фазового перехода.

4. Отметим, что при комнатной температуре нами наблюдалась несколько отличная от приведенной автором работы /1/ зависимость параметра  $\alpha$  от состава. Обнаружен максимум на кривой  $\alpha(x)$ , при концентрации  $x \approx 60$  мол.%  $\text{SrTiO}_3$ . Несовпадение экспериментальных данных объясняет-

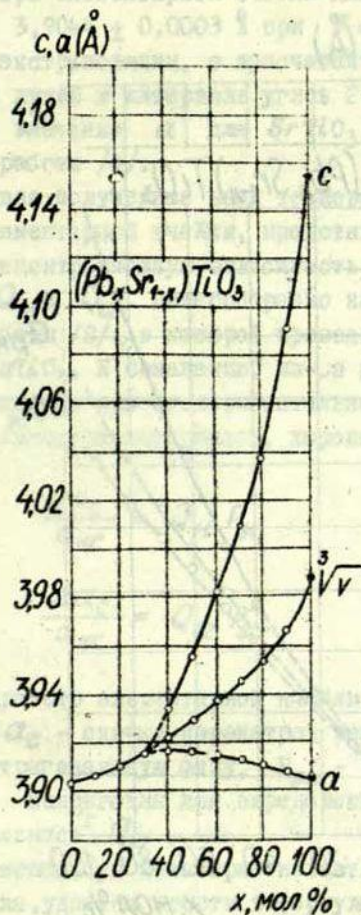


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки сегнетоэлектрических твердых растворов системы  $(Pb-Sr)TiO_3$  при  $T = 20^\circ C$ :  $\circ$  - наши данные,  $\bullet$  - данные работы /6/.

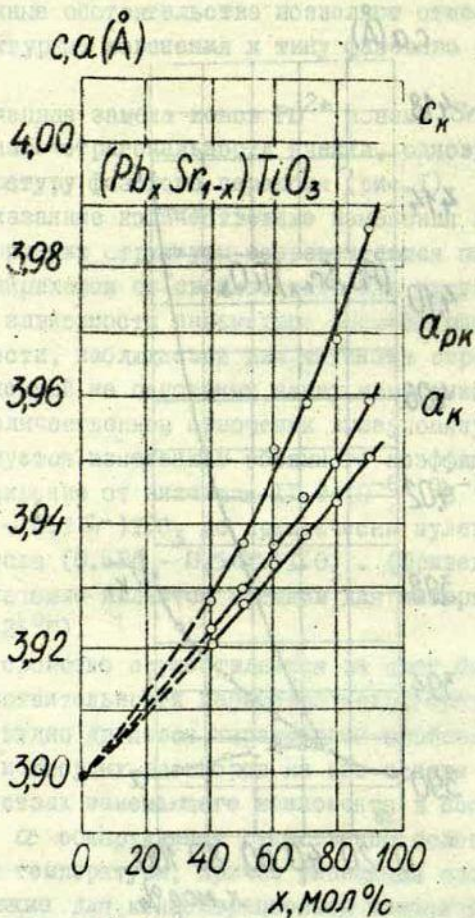


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки сегнетоэлектрических твердых растворов системы  $(Pb-Sr)TiO_3$  при  $T = T_c$ : o - наши данные, • - данные работы /4/. (Параметр неполярной фазы обозначен через  $a_{pk}$ ).

ся, если дополнить результаты работы /1/ более точным значением параметра элементарной ячейки для чистого титаната стронция  $a = 3,9044 \pm 0,0003 \text{ \AA}$  при  $T = 20^\circ\text{C}$ , полученным нами методом экстраполяции, с просчетом по точкам дифракционных линий в интервале углов  $2\theta = 58-140^\circ$ . Определенное нами значение  $a$  для  $\text{SrTiO}_3$ , хорошо согласуется с данными работы /4/.

5. Учитывая полученные нами температурные зависимости параметров элементарной ячейки, представляется возможным рассчитать концентрационную зависимость коэффициентов электрострикции  $Q_{11}$  и  $Q_{12}$ . Целесообразно напомнить основные результаты работы /8/, в которой проведен подобный расчет для чистого  $\text{BaTiO}_3$ . К сожалению, из-за принципиальных трудностей, возникающих при экспериментальном определении  $P_{3c}$  в случае керамических материалов, хорошо известные выражения

$$\frac{\Delta c_c}{\alpha_{kc}} = Q_{11} P_{3c}^2 \quad (1)$$

и

$$\frac{\Delta \alpha_c}{\alpha_{kc}} = Q_{12} P_{3c}^2, \quad (2)$$

где  $\alpha_{kc}$  - параметр элементарной ячейки неполярной фазы при  $T=T_c$ ;  $\Delta c_c$ ,  $\Delta \alpha_c$  - скачки параметров решетки при фазовом переходе в тетрагональную фазу;  $P_{3c}$  - скачек спонтанной поляризации, непригодны для определения электрострикционных коэффициентов  $Q_{ij}$ .

Однако, используя некоторые известные термодинамические соотношения, удается ввести в формулы (1) и (2) величины, хорошо поддающиеся экспериментальному определению /8/. Приведем окончательный результат преобразования, который в нашем случае удобно представить в виде:

$$Q_{12} = \frac{\frac{dT_c}{dP}}{2C_{11}\left(\frac{\chi_{11}}{\chi_{12}} - 2\right)}, \quad (3)$$

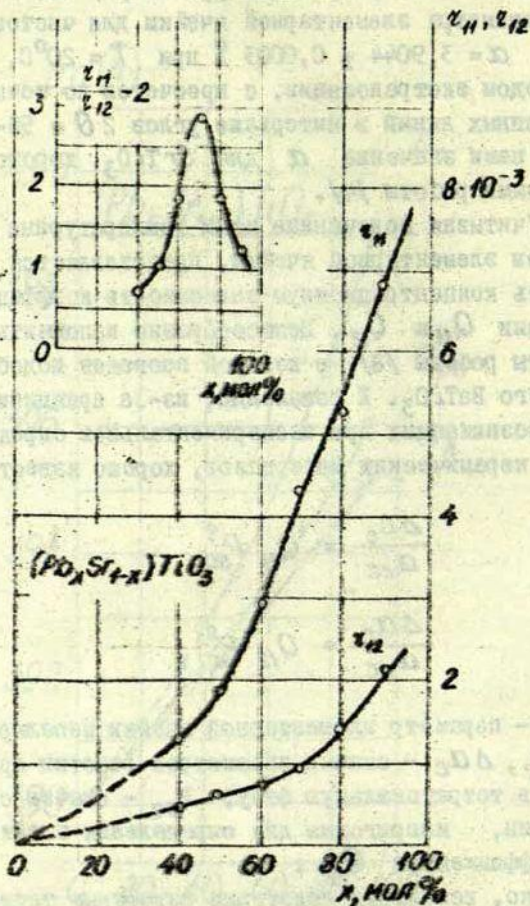


Рис. 5. Концентрационная зависимость относительных спонтанных деформаций ячейки при  $T = T_c$ .

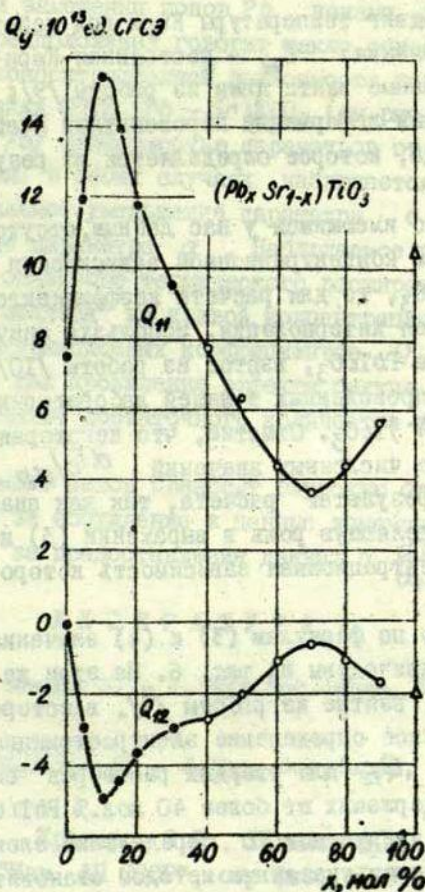


Рис. 6. Концентрационная зависимость коэффициентов электрострикции:  $\circ$  - наши данные;  $\bullet$  - данные работы /7/;  $\Delta$  - данные работы /12/.

$$Q_{11} = \frac{z_{11}}{z_{12}} Q_{12} \quad (4)$$

где  $\frac{dT_c}{dp}$  - сдвиг температуры Кюри под действием гидростатического давления;  $C_M$  - постоянная Кюри-Вейсса; соответствующие данные взяты нами из работы /9/;  $z_{11}/z_{12}$  - отношение спонтанных деформаций перовскитной ячейки в точке фазового перехода, которое определяется из результатов наших измерений.

Поскольку, по имеющимся у нас данным, отсутствуют работы по определению концентрационной зависимости  $dT_c/dp$  для СЭТР  $(Pb - Sr)TiO_3$ , то для расчета коэффициентов  $Q_{ij}$  нами проведена линейная интерполяция, используя значение  $dT_c/dp$  для керамического  $PbTiO_3$ , взятое из работы /10/, и результаты измерений, проведенных в нашей лаборатории для состава  $(0,4Pb - 0,6Sr)TiO_3$ . Отметим, что некоторая неопределенность в выборе численных значений  $dT_c/dp$  не влияет на качественный результат расчета, так как анализ показывает, что определяющую роль в выражении (3) играет величина  $z_{11}/z_{12}$ , концентрационная зависимость которой приведена на рис. 5.

Рассчитанные по формулам (3) и (4) значения коэффициентов  $Q_{11}$  и  $Q_{12}$  приведены на рис. 6. На этом же рисунке приведены данные, взятые из работы /7/, в которой проведено дилатометрическое определение электрострикционных коэффициентов  $Q_{11}$  и  $Q_{12}$  для твердых растворов системы  $(Pb, Sr)TiO_3$ , содержащих не более 40 мол.%  $PbTiO_3$ . Для СЭТР с большим содержанием ионов  $Pb$  определение электрострикционных коэффициентов указанным методом становится невозможным из-за увеличения проводимости, поэтому наши измерения и данные работы /7/ являются взаимно дополняющими. С учетом обстоятельств, оговоренных выше, совпадение экспериментальных данных можно считать удовлетворительным.

Полученные результаты можно попытаться интерпретировать, используя выдвинутую в работе /11/ гипотезу о внутреннем захвате кислородного октаэдра  $BO_6$ , имеющем место

для  $PbTiO_3$  в результате эффекта спонтанной поляризации и снимаемом при замещении ионов  $Pb$  ионами  $Sr$ . В пользу данного предположения говорит также сопоставление полученной нами концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки СЭТР  $(Pb - Sr)TiO_3$  (см. рис.3) с приведенной в работе /5/ зависимостью параметров от гидростатического давления. В обоих случаях наблюдается характерное для  $PbTiO_3$  сильное уменьшение параметра  $c$  и незначительное увеличение параметра  $\alpha$ . Наблюдаемое изменение знака коэффициента объемного термического расширения, а так же характерный "всплеск" на кривой концентрационной зависимости электрострикционных коэффициентов  $Q_{11}$  и  $Q_{12}$  можно трактовать как проявление эффекта снятия внутреннего зажатия при замене достаточного количества ионов  $Pb$  ионами  $Sr$ .

В заключение автор приносит глубокую благодарность В.Я.Фрицбергу за обсуждение и ценные замечания, а также П.А.Фрицбергу за предоставление данных о  $\frac{d\epsilon}{dp}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nomura S., Sawada S. - J.Phys.Soc.Japan, 1955, v.10, p.108.
2. Shirane G., Hoshino S. - J.Phys.Soc.Japan, v.6, No.4, p.265.
3. Фесенко Е.Г., Крамаров О.П., Ходаков К.Л., Шолохович М.А. - "Изв. АН СССР", сер физ., 1957, т.21, № 3, с.305.
4. Okazaki A., Kawaminami M. - Mat.Res.Bull., 1973, v.8, p.545.
5. Шабанов Л.А. - "Учен.зап. Латв.ун-та", 1971, т.189, с.150.
6. Свенсон К. Физика высоких давлений, М., ИЛ, 1963, с.325.

7. Пуриныш Э.Х., Фрицберг В.Я. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.189, с.161.
8. Фрицберг В.Я. - В кн.: "Титанат бария". М., "Наука", 1973, с.86.
9. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере З.А. и др. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.189, с.5.
10. Samara G.A. - *Ferroelectrics*, 1971, v.2, p.277.
11. Звиргзле Ю.А., Шабанов Л.А., Фрицберг В.Я. - Тезисы докл. VIII Всесоюзной конф. по проблемам исследования свойств сегнетоэлектриков. Ужгород, 1974, ч. II, с.40.
12. Фесенко Е.Г., Турик А.В., Сидоренко Е.Н. и др. - Тез. докл. VIII Всесоюзной конф. по проблемам исследования свойств сегнетоэлектриков. Ужгород, 1974, ч. I, с.146.

А.Э.Круминь, М.Э.Ванечек<sup>х)</sup>

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦИРКОНАТА ТИТАНАТА СВИНЦА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ<sup>хх)</sup>

В В Е Д Е Н И Е

Прозрачная керамика цирконата титаната свинца, модифицированного лантаном, (ЦТСЛ) в течение последних лет является объектом интенсивного исследования, что связано с перспективами применения этого материала в оптоэлектронных устройствах /1/. Основное внимание до сих пор уделялось изучению двупреломляющих и светорассеивающих свойств сегнетокерамики под воздействием внешнего поля. Обнаружение Мишероном с сотрудниками /2,3/ эффекта оптически индуцированного изменения двупреломления (ОИИД) в сегнетокерамике открывает новые возможности применения /4,5/. Физическая природа ОИИД не вполне ясна, однако этот эффект, согласно установившимся представлениям, тесно связан с фотоэлектрическими явлениями /6,7,8/, которые до сих пор в ЦТСЛ не исследовались. В монокристаллах  $SbSI$  и  $BaTiO_3$  фотоэлектрические явления исследованы довольно подробно /9/.

Целью настоящей работы является исследование фотопроводимости в широком интервале длин волн (300 + 500 нм) в зависимости от напряженности поля, интенсивности освещения и температуры в прозрачной керамике ЦТСЛ как в сегнето-, так и в параэлектрической фазах. При этом особое внимание уделяется взаимосвязи между фотопроводимостью с одной стороны, сегнетоэлектрическими свойствами и наличием эффекта ОИИД с другой стороны.

х) Институт физики Карловского университета (ЧССР)

хх) Экспериментальные исследования проведены в Институте физики Карловского университета г. Праги (ЧССР) во время стажировки одного из авторов

## I. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Прозрачная сегнетокерамика состава

$Pb_{1-x}La_x(Zr_{65}Ti_{35})_{1-x/4}O_3$  ( $x=8$  и  $10$  атомарных процентов) - в дальнейшем обозначается ЦТСЛ-8 и ЦТСЛ-10 - получена из соответствующих окислов марки "осч" (температура синтеза -  $800^{\circ}C$ ) с последующим горячим прессованием при давлении  $300 \text{ кг.см}^{-2}$ , температуре  $1150^{\circ}C$  и времени выдержки 1 час /10/. Заготовки шлифовались до толщины  $d = 100$  мкм, полировались алмазной пастой (диаметр последней фракции 0,5 мкм) и отжигались при  $800^{\circ}C$  с целью снятия механических напряжений. На обе стороны керамических пластинок методом вакуумного напыления наносились совмещенные серебряные микроэлектроды, образующие зазор шириной  $h \approx 360$  мкм. Так как  $h > d$ , то в основной части рабочего зазора распределение электрического поля является однородным /1/. Диэлектрические, оптические и электрооптические характеристики полученных образцов были близки к соответствующим зарубежным аналогам /1/. В исследуемых образцах обнаружен также эффект ОИИД /12/. Светопоглощение измерялось на образцах тех же технологических партий на пластинках толщиной от 70 до 100 мкм.

Из каждого состава исследовалось по три образца.

## 2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Прозрачная керамика является высокоомным материалом. Темновое сопротивление исследуемых образцов при  $20^{\circ}C$  составляет  $10^{14}$  ом ( $\rho = 3 \cdot 10^{13}$  ом см), поэтому фотопроводимость исследовалась в режиме постоянного поля /13/. На образец подавалось постоянное напряжение в пределах от 0 до 260 в. Темновой и фототок ( $\Delta I$ ) измерялся электрометром типа К610 С (фирмы "Keyley instrument") со входным сопротивлением не менее  $10^{14}$  ом и регистрировался на самопишущем потенциометре G1B1 (фирма "Carl Zeiss. Jena") в зависимости от времени воздействия или от длины волны возбуждающего излучения (перемещение бумаги самописца G1B1 происходило синхронно с изменением длины волны,

излучаемой монохроматором). Источником света служила ксеноновая лампа мощностью 500 ватт, свет от которой фокусировался на входную щель монохроматора SPМ-2 (фирма "Carl Zeiss. Jena"). Использовалась кварцевая призма с разрешением от 3 до 8 нм·мм<sup>-1</sup> в интервале длин волн от 300 до 500 нм. Выходящий монохроматический свет фокусировался на рабочий зазор образца и оба электрода в области шириной 1 мм, так что рабочий зазор освещался однородно. В специальных случаях применялось освещение только прианодной или прикатодной области образца. Образец помещался в вакуумном оптическом криостате. Точность поддержания и измерения температуры в криостате  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Электрическое поле к образцу прикладывалось перпендикулярно направлению распространения света. В специальных случаях применялся поляризованный свет. Для снятия люксамперных характеристик применялся набор нейтральных (дырочных) светофильтров. Абсолютная интенсивность светового потока  $F$  измерялась термозлементом СА 1 (фирма "Kipp & Zonen") при длине волны 500 нм.

Поглощение образцов измерялось на спектрофотометре SF-4 (фирма "Optica Milano") с применением фотометрической сферы. Дополнительное приспособление позволяло изменять и стабилизировать температуру образцов с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Принимая во внимание, что в диэлектриках с фотопроводимостью и глубокими локальными энергетическими уровнями в запрещенной зоне может возникнуть устойчивое фотоэлектрическое поле, применялись специальные меры для получения одинаковых начальных условий эксперимента. Все температурные характеристики сняты в режиме охлаждения, при этом направление электрического поля регулярно менялось от измерения к измерению. Перед каждым измерением образец 6 коротко замкнутыми электродами определенное время освещался максимальной интенсивностью ( $10 \text{ вт} \cdot \text{м}^{-2}$ ) в области максимума фоточувствительности.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для всех исследованных образцов наблюдались качественно аналогичные закономерности – спектральные, температурные и люксамперные характеристики фототока для составов ЦТСЛ-8 и ЦТСЛ-10 существенно не отличаются. Некоторые качественные отличия наблюдаются только для вольтамперных характеристик.

#### 3.1. Спектральная зависимость фототока и тока короткого замыкания.

Кривые  $\Delta I(\lambda)$  характеризуются выраженным максимумом в области ближнего ультрафиолета (рис.1). С увеличением

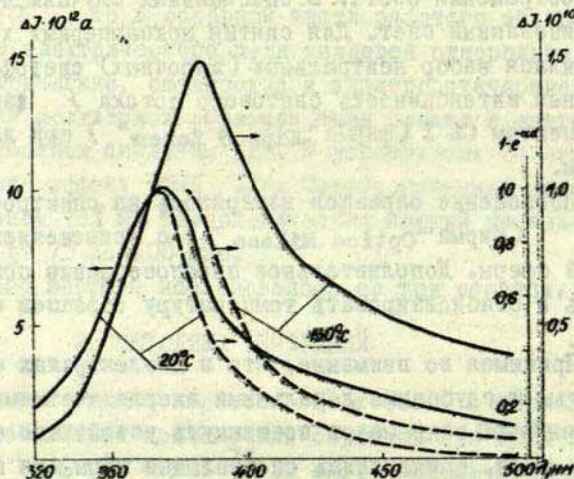


Рис. 1. Спектральная зависимость фототока для ЦТСЛ-8 при разных температурах;  $E = 4 \text{ кв. см}^{-1}$ ;  $F = 5 \text{ вт. м}^{-2}$ . Пунктиром показаны соответствующие изменения величин ( $I \sim e^{-\alpha \lambda}$ ).

температуры величина  $\Delta I$  существенно увеличивается и максимум смещается в область более длинных волн. Положение максимума на кривой  $\Delta I(\lambda)$  при разных температурах хоро-

шо коррелирует с существенным ростом величины  $1 - e^{-\alpha d}$ , где  $\alpha$  - коэффициент поглощения,  $d$  - толщина образца. Форма кривых  $\Delta I(\lambda)$  (рис.1) практически не меняется в зависимости от амплитуды электрического поля  $E$ , интенсивности  $F$  и направления поляризации светового излучения.

Фототок короткого замыкания  $\Delta I_K$  имеет аналогичную спектральную зависимость, только максимум  $\Delta I_K$  смещен на  $20 + 70$  нм в область коротких волн относительно соответствующего максимума фототока (рис.2). Последняя тенденция

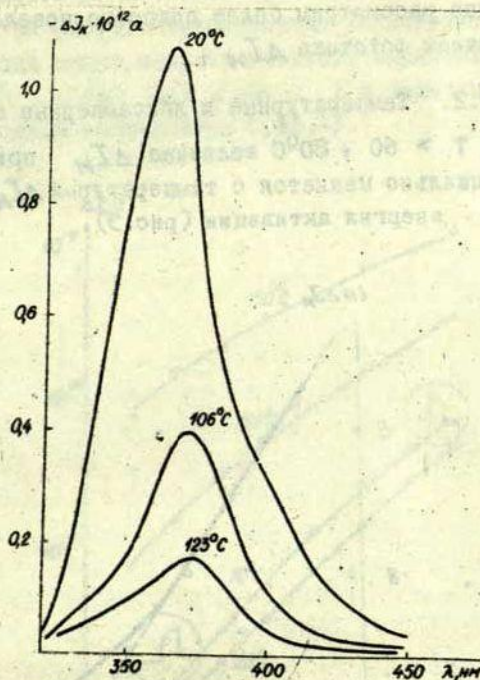


Рис. 2. Спектральная зависимость тока короткого замыкания для ЦТСЛ-8 при разных температурах;  $F = 5 \text{ вт} \cdot \text{м}^{-2}$ ; Кривые сняты через 5 мин после выключения поля амплитудной  $4 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$ .

наиболее выражена при высоких температурах. При повторном снятии кривых  $\Delta I_K(\lambda)$  ( $T = const$ ) величина  $\Delta I_K$  сильно уменьшается во всем интервале длин волн. Последняя тенденция наиболее сильно выражена при высоких температурах, где  $\Delta I_K$  стремится к нулю. При включении импульса освещения ( $\lambda = const$ )  $\Delta I_K$  уменьшается во времени. Время релаксации этого процесса уменьшается по мере увеличения температуры. Направление тока короткого замыкания всегда противоположно направлению поля, которое перед измерением  $\Delta I_K$  действовало на образец.

Далее рассмотрим более подробно поведение максимальной величины фототока  $\Delta I_M$ .

### 3.2. Температурные и люксамперные зависимости.

При  $T > 60 + 80^\circ\text{C}$  величина  $\Delta I_M$  приблизительно экспоненциально меняется с температурой  $\Delta I_M \sim A \exp(-\epsilon_1/kT)$ , где  $\epsilon_1$  - энергия активации (рис.3).

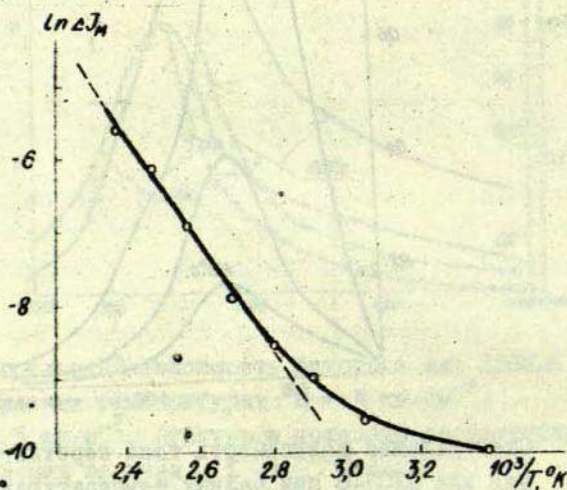


Рис. 3. Зависимость максимума фототока от температуры для ЦСЛ-8;  $E = 4 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $F = 5 \text{ вт} \cdot \text{м}^{-2}$ .

При низких температурах имеется отклонение от экспоненциальной зависимости. В области сегнетоэлектрического фазового перехода не наблюдается никаких аномалий на кривой  $\Delta I_M(T)$ , как это имеет место для  $SbSI$  и  $BaTiO_3$  /9/ (рис.3).

Люксамперные характеристики имеют приближенно линейный характер, однако при больших интенсивностях освещения ( $F > 1 \text{ вт} \cdot \text{м}^{-2}$ ) кривая  $\Delta I_M(F)$  отклоняется от прямой (рис.4). Кроме того, в этой области меняется характер переходного процесса установления фототока (см. вспомогательные графики на рис.4). Люксамперные характеристики в первом приближении можно аппроксимировать выражением  $\Delta I_M \sim F^\alpha$ , где  $1/2 < \alpha < 1$  и величина  $\alpha$  уменьшается с ростом температуры (рис.4).

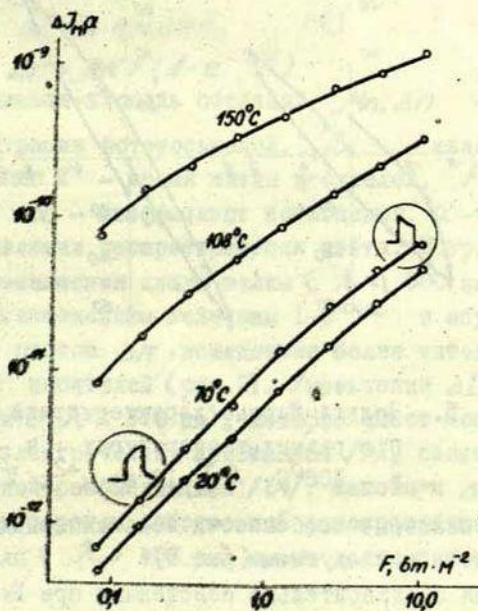


Рис. 4. Люксамперные характеристики максимума фототока при разных температурах для ЦТСЛ-6,  $E = 8 \text{ кв} \cdot \text{см}^{-1}$ .

### 3.3. Вольтамперные характеристики

Вольтамперные характеристики снимались в строго определенном режиме измерения. После предварительного освещения образца в режиме короткого замыкания ( $E = 0$ ) освещение выключалось и к образцу прикладывалось поле  $E_1$ . После установления стационарного темнового тока на время  $\tau = 2$  сек включался импульс освещения ( $\lambda = const$ ) и на самописце: потенциометре записывались изменения  $\Delta I_M$ . Потом подавалось поле  $E_2 > E_1$  и весь цикл повторялся. Таким образом была получена  $\Delta I_M(E)$ , характеризующаяся определенным гистерезисом (рис.5).

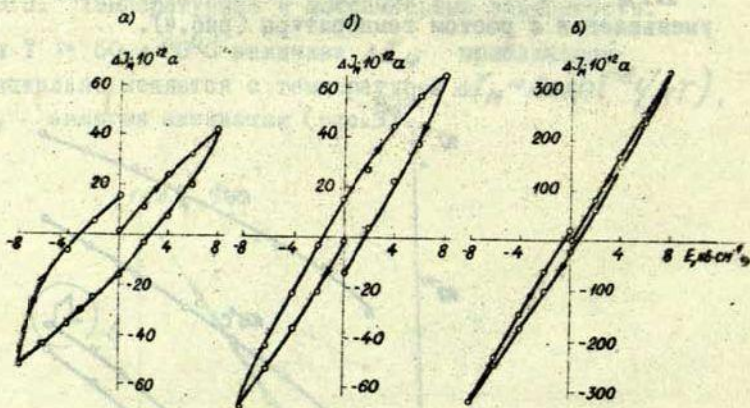


Рис. 5. Вольтамперные характеристики для состава ЦТСИ-8 при разных температурах : а -  $20^{\circ}\text{C}$ ; б -  $70^{\circ}\text{C}$ , в -  $108^{\circ}\text{C}$ .  $F = 10 \text{ вт}\cdot\text{м}^{-2}$ ;  $\tau = 2$  сек.

Основные особенности вольтамперных характеристик сводятся к следующим (рис.5):

- I) Для предварительно освещенных при  $E=0$  образцов вольтамперная характеристика является практически линейной,

- 2) вблизи комнатной температуре  $\Delta I_M(E)$  характеризуется сильно выраженным гистерезисом. По мере увеличения температуры гистерезис уменьшается. При  $T > T_C$  ( $T_C$  - температура сегнетоэлектрического фазового перехода) гистерезис слабо выражен,
- 3) гистерезис кривых  $\Delta I_M(E)$  уменьшается по мере уменьшения интенсивности освещения и по мере увеличения длительности освещения  $\tau$  (при этом существенно уменьшается абсолютная величина  $\Delta I_M$ )
- 4) гистерезис для составов ЦТСЛ-8 при 20°C выражен намного сильнее, чем для ЦТСЛ-10.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Изменение фототока  $\Delta I$  под воздействием эффективного поля  $E$  выражается [13]:

$$\Delta I = h e \mu \Delta n E, \quad (1)$$

$$\Delta n = \beta \tau F (1 - e^{-\alpha d}),$$

где  $h \cdot l$  - освещаемая площадь образца,  $\mu$ ,  $\Delta n$  - подвижность и концентрация фотоносителей,  $\beta$  - квантовый выход фотоионизации  $\tau$  - время жизни носителей,  $F$  - интенсивность света,  $\alpha$  - коэффициент поглощения,  $d$  - толщина образца в направлении распространения света. Возрастание  $\Delta I$  по мере уменьшения длины волны ( $\lambda < 500$  нм) хорошо коррелирует с изменением величины  $1 - e^{-\alpha d}$  и обусловлено в основном ростом  $\Delta n$  вследствие более интенсивной фотоионизации носителей (рис. 1). Уменьшение  $\Delta I$  в области коротких волн ( $\lambda < 370$  нм), которое имеет место и для других сегнетоэлектрических кристаллов [9], связано с сильной поверхностной рекомбинацией [14]. Максимум  $\Delta I(\lambda)$  может быть обусловлен порогом собственной фотопроводимости. В области длинных волн ( $\lambda > 450$  нм) имеет место примесная фотопроводимость.

Температурные и люксамперные характеристики максимума фототока  $\Delta I_M$  в основном определяются изменением времени

жизни носителей  $\tau$ . Если принять, что величины  $E$  и  $\mathcal{N}$  остаются постоянными во время проведения эксперимента, то  $\Delta I \sim \Delta n$ . Характеристики  $\Delta n(T)$  и  $\Delta n(F)$  определяются из модели Роуза /15/ для широкозонных полупроводников с большой концентрацией уровней в запрещенной зоне (возникающих, например, при керамической технологии изготовления образцов). Принимается, что концентрация уровней прилипания  $N_\epsilon$  в зоне меняется экспоненциально  $N_\epsilon d\epsilon \sim \exp(-\epsilon/kT_x) d\epsilon$  где  $\epsilon$  - расстояние от зоны проводимости в эв, и  $T_x$  - температура, характеризующая распределение уровней прилипания. Выражения  $\Delta n(T)$  и  $\Delta n(F)$  определяются положением уровня Ферми  $\epsilon_F(T)$  относительно к распределению центров прилипания. Из /15/ следует, что для  $T \leq T_x$

$$\Delta n \sim [A \cdot F \cdot B^{T/T_x}]^{T_x/T + T_x} \quad (2)$$

где  $A$  и  $B$  константы.

Из (2) непосредственно следует, что

$$\begin{aligned} \Delta n(F) &\sim (F)^{T_x/T + T_x} = F^\alpha, \\ \Delta n(T) &\sim (B)^{T/T + T_x} \end{aligned} \quad (3)$$

С повышением температуры, когда концентрация локализованных на уровнях прилипания носителей над  $\epsilon_F$  больше чем под  $\epsilon_F$  /15/

$$\Delta n \sim F^{1/2} \quad \text{и} \quad \Delta n \sim \exp\left(-\frac{\text{const}}{T}\right). \quad (4)$$

Таким образом модель Роуза качественно объясняет экспериментально наблюдающиеся зависимости: выполнение выражения (3) (где  $\alpha$  уменьшается с температурой в пределах от 1 до 1/2) и экспоненциальную зависимость фототока в области высоких температур, где  $\alpha \approx 1/2$  (рис. 3, 4). Для количественного сопоставления результатов теории и эксперимента необходимо учитывать изменение подвижности носителей и также то, что величина эффективного поля в эксперименте не всегда остаётся постоянной (см. ниже).

Отсутствие характерных аномалий на кривой  $\Delta I_M(T)$  при  $T \approx T_c$ , имеющих место, например, в  $Sb_2S_3$  и

$BaTiO_3$  /9/. связано с существенным размытием фазового перехода в составах типа ЦТСЛ /1/.

Особенности фототока короткого замыкания и вольт-амперных характеристик качественно можно объяснить, предполагая, что в исследуемой сегнетокерамике под одновременным воздействием внешнего поля  $E_{вн}$  и сильного светового излучения образуется фотоэлектрическое поле  $E_{ф}$  (16/ , направленной противоположно  $E_{вн}$ )\*.

величение  $E_{ф}$  при постоянном  $E_{вн}$  приводит к уменьшению эффективного поля в образце ( $E_{эф} = E_{вн} - E_{ф}$ ) и, согласно (1), величины фототока. На возникновение  $E_{ф}$  указывают следующие факты:

- 1) уменьшение  $\Delta I_H$  во времени при больших интенсивностях освещения (см. вспомогательный график рис. 4),
- 2) наличие обратного тока короткого замыкания с аналогичным фототоку спектральным распределением (рис. 2),
- 3) гистерезис вольтамперных характеристик (рис. 5).

Образование фотоэлектрического поля в ЦТСЛ основано на существовании в них фотопроводимости и глубоких локальных уровней прилипания в запрещенной зоне /16/ с довольно широким распределением по энергиям. На последний аспект указывает то обстоятельство, что на кривых  $\Delta I_K(\lambda)$  не проявляется максимум при  $\lambda > 370$  нм обусловленный опустошением локальных уровней. Устойчивость  $E_{ф}$  при комнатной температуре определяется большим значением  $\epsilon/kT$ , где  $\epsilon$  - энергия активации локальных уровней, ответственных за образование  $E_{ф}$ . По мере увеличения температуры образцов из-за термической активации уровней величина  $E_{ф}$  снижается, соответственно уменьшаются  $\Delta I_K$  и гистерезис вольтамперных характеристик (рис. 2, 5). Неустойчивость

х) Аналогичные представления использовались в /3+5 / для объяснения эффекта оптически индуцированного изменения двупреломления в ЦТСЛ.

или снижением  $E_{\phi}$  во время измерений, по-видимому, объясняется смещение максимума  $\Delta I_{\lambda}(\lambda)$  в области коротких волн по отношению к максимуму  $\Delta I(\lambda)$ .

В составах ЦТСЛ-8, в отличие от ЦТСЛ-10, гистерезис вольтамперных характеристик выражен сильнее, что объясняется в основном большей величиной  $E_{\phi}$ . Причиной этого, по-видимому, является следующее явление. Местами локализации неравновесных носителей, образующих  $E_{\phi}$ , являются главным образом доменные стенки /17/. В составах ЦТСЛ-8 при комнатной температуре существует устойчивая доменная структура /1/. В то же время ЦТСЛ-10 находится в так называемом "пенсегнетоэлектрическом" состоянии, которое при  $E_{\text{вн}} = 0$  характеризуется очень мелкой неустойчивой доменной структурой /18/. Последнее может препятствовать образованию  $E_{\phi}$  и, следовательно, привести к уменьшению гистерезиса вольтамперных характеристик в ЦТСЛ-10, как это и наблюдается в эксперименте.

Внутреннее поле, обуславливающее эффект оптически индуцированного изменения двупреломления в сегнетокерамике, в работах /3 + 5/ и фотоэлектрическое поле  $E_{\phi}$  в наших экспериментах, по-видимому, имеют одну и ту же физическую природу. Они обусловлены в основном внутренним смещением зарядов. Инжекция или экстракция носителей из электродов здесь играют меньшую роль, поскольку экспериментальные закономерности мало меняются при освещении только приэлектродных областей. Энергетические соотношения для обеих исследований в то же время существенно отличаются. В работах /3 + 5/ было получено существенное изменение двупреломления на длине волны 488 нм при интенсивности освещения  $F > 1000 \text{ вт.м}^{-2}$ . В то же время в наших экспериментах при работе на длине волны 370 нм фотоэлектрическое поле появляется уже при  $F > 1 \text{ вт.м}^{-2}$ . Следовательно, при этой интенсивности освещения можно ожидать и изменения двупреломления (эффект ОИИД). Такое снижение пороговой интенсивности освещения объясняется существенным увеличением фотопроводимости при переходе от 488 нм к 370 нм

(рис.1); в результате которой растет вероятность заполнения локальных уровней прилипания, образующих  $E_{\varphi}$ .

В заключении выражаем благодарность проф. В.Проссеру за поддержку и постоянный интерес к работе и Э.Силиньшу за полезную дискуссию.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Land C.E., Thacher P.D., Haertling G.H. - Appl.Sol.St. Science, 1974, v.4 (chapter "Electrooptic ceramics"), p.137.
2. Micheron F., Hermosin A., Bismuth G., Nicolas J.- C.R.Acad.Sc.Paris, S.B. 1972, v.274, p.361.
3. Micheron F., Mayeux C. and Trotier J.C. - Applied Optics, 1974, v.13, No.4, p.784.
4. Micheron F., Rouchon J.M., Verguolle M. - Applied Phys. Let. 1974, v.24, No.12, p.605.
5. Trotier J.C., Micheron F. - J. de Phys., 1974, v.35, suppl.4, C-3, II9.
6. Chen F.S. J. - Appl.Phys. 1969, v.40, No.8, p.3389.
7. Johnston W.D.- J.Appl.Phys. 1970, v.41, p.3279.
8. Ohmori Y. et al.-Technol. Rep. of Osaka Univ. 1974, v.24, No.II66.
9. Fridkin V.M. et al.- Ferroelectrics, 1973, v.6, p.71.
10. Штернберг А.Р., Важа А.Я., Антонова М.К. и др. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.230, с.185.
11. Клотиньш Э.Э., Круминь А.Э., Ауза В.Я. и др. - "Учен. зап.Латв. ун-та", 1975, т.230, с.247.
12. Круминь А.Э., Штернберг А.Н., Августов П.А. и др. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.230, с.240.
13. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках, М., Физматиздат, 1963.
14. De Vogt H.V. - Phys. Rev. 1956, v.102, p.86.
15. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М., "Мир", 1966.

16. Фридкин В.М. Физические основы электрофотографического процесса. М., "Энергия", 1966.
17. Греков А.А., Малицкая М.А., Фридкин В.М. - "Кристаллография", 1973, т.18, с.788.
18. Meitzler A.H., O'Bryan H.M. - Proc. IEEE, 1973, v.61, No.7, p.959.

А.Э. Круминь, А.Р. Штернберг, А.А. Спрогис

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ В ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ  
ЦИРКОНАТА ТИТАНАТА СВИНЦА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ЛАНТАНОМ<sup>х)</sup>

Получение прозрачной в видимом диапазоне длин волн сегнетокерамики позволяет использовать точные оптические методы для её исследования. Это открывает новые возможности для изучения целого ряда материалов (твёрдых растворов), не полученных до сих пор в виде монокристаллов.

Оптические свойства наиболее изученной прозрачной сегнетокерамики цирконата титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ), до сих пор исследованы сравнительно слабо. В ряде работ /1,2/ приводятся спектры пропускания различных составов, из которых следует, что эти материалы являются прозрачными от 0,4 до 12 мкм. В работе /3/ исследована спектральная зависимость коэффициентов поглощения  $\alpha$ , преломления  $n$  и эффективного двупреломления  $\Delta n$  в интервале от 400 до 700 нм для некоторых составов ЦТСЛ. Полученные результаты анализируются на основе теории Ди-Доменико, Уэмпла /4/. Некоторые данные о дисперсии  $n$  и  $\Delta n$  приводятся также в работах /5,6/. Уместно указать, что все выше отмеченные исследования проведены только при комнатной температуре, а спектральные измерения - только в длинноволновой области ( $\lambda > 400$  нм). Температурные зависимости коэффициента преломления исследованы в /7/ ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ), где показано, что  $n$  слабо меняется с температурой, и в области фазового перехода не проявляются аномалии в зависимости  $n(T)$ , характерные, в общем случае, для сегнетоэлектриков.

В настоящей работе исследованы спектры поглощения и

х) Часть из экспериментальных исследований проведена в Институте физики Карловского университета г.Праги (СССР) во время стажировки одного из авторов.

отражения в ЦТСЛ в широком диапазоне длин волн. По сравнению с перечисленными выше работами существенно расширен, во-первых, диапазон измеренных величин коэффициента поглощения, во-вторых, спектральный диапазон измерений ( $\lambda < 400$  нм) и, кроме того, исследованы температурные характеристики коэффициента поглощения. Полученные результаты сравниваются с известными из литературы данными для сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа и анализируются на основе теории Ди-Доменико, Уэмпла /4/.

## 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ.

Прозрачная мелкозернистая (диаметр зерен около 2 мкм) сегнетокерамика состава  $Pb_{1-x}La_x(Zr_{65}Ti_{35})_{1-x/4}O_3$  ( $x = 9$  и  $10$  атомарных процентов) - в дальнейшем обозначается ЦТСЛ-9 и ЦТС-10 - получена из соответствующих окислов марки "осч" (температура синтеза  $800^\circ\text{C}$ ) с последующим горячим прессованием при давлении  $300 \text{ кг см}^{-2}$ , температуре  $1150^\circ\text{C}$  и времени выдержки 1 час /8/. Заготовки шлифовались до толщины  $\alpha \approx 80 + 100$  мкм, полировались алмазной пастой (диаметр последней фракции 0,5 мкм) и отжигались при  $800^\circ\text{C}$  с целью снятия механических напряжений.

## 2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ.

Как величина пропускания света, так и её спектральная характеристика существенно зависят от апертуры, в которой регистрируется выходящий из образца световой пучок /9/. Это явление связано с эффектами рассеяния света в сегнетокерамике. Для получения однозначных результатов в настоящей работе пропускание регистрируется при помощи фотометрической сферы (апертура  $180^\circ$ ). В данном случае величина пропускания света определяется исключительно поглощением. Коэффициенты поглощения ( $\alpha$ ) и отражения ( $R$ ) образцов (толщина пластинок  $\alpha$  - постоянная) определяются с учетом многократного прохождения света из

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \\ R_2 = R \left[ 1 + \frac{I}{I_0} \exp(-\alpha d) \right] \end{array} \right. , \quad (1)$$

где  $I/I_0$  - величина светопропускания,  $R_2$  - экспериментально измеряемый коэффициент отражения.

Светопропускание измерялось спектрометром CF-4 (фирма "Optica, Milano") с разрешением  $1,6 \text{ нм.нм}^{-1}$ . Образец приклеивался к нагревателю, который помещался у входного окна фотометрической сферы. Температура в пределах от  $20^\circ\text{C}$  до  $160^\circ\text{C}$  стабилизировалась и измерялась с погрешностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

На тех же образцах методом сравнения при практически нормальном падении луча измерялся относительный коэффициент отражения  $R_2$ . В качестве объекта сравнения использовался кристаллический кварц. Для получения абсолютных значений коэффициента отражения величина  $R$ , полученная из системы уравнений (1), корректировалась по известному из эксперимента коэффициенту преломления  $n$  на основе соотношения:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} , \quad (2)$$

(величина  $n$  определялась по углу Брюстера). Спектры отражения были сняты только при  $20^\circ\text{C}$ . Для вычисления  $\alpha(\lambda)$  по (1) при более высоких температурах, принималось, что  $R_2(\lambda)$  существенно не меняется с температурой (из  $n$  следует, что  $n$  слабо меняется с  $T$ ).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ.

Экспериментальные результаты для ЦТСЛ-9 и ЦТСЛ-10 качественно не отличаются, поэтому ниже представлены типичные результаты для одного из исследованных составов.

#### 3.2. Спектры поглощения.

Существенное увеличение поглощения начинается при энергии фотонов 2,7 эв (рис.1) Наклон кривой практически не меняется с температурой.

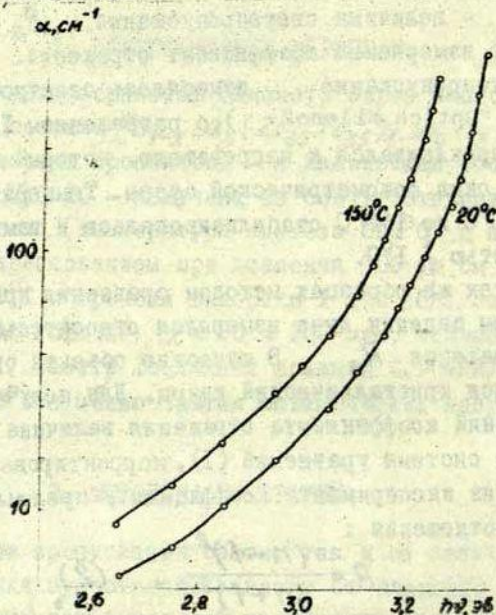


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) для ЦТСЛ-10 при двух температурах.

Если формально определить ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) как энергию фотонов при  $\alpha = 200 \text{ см}^{-1} / \mu\text{м}$ , то получаем, что  $E_g$  приблизительно линейно зависит от температуры (рис.2). При  $T \approx T_c$  ( $T_c$  - температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости) не проявляется аномалия на кривой  $E_g(T)$ .

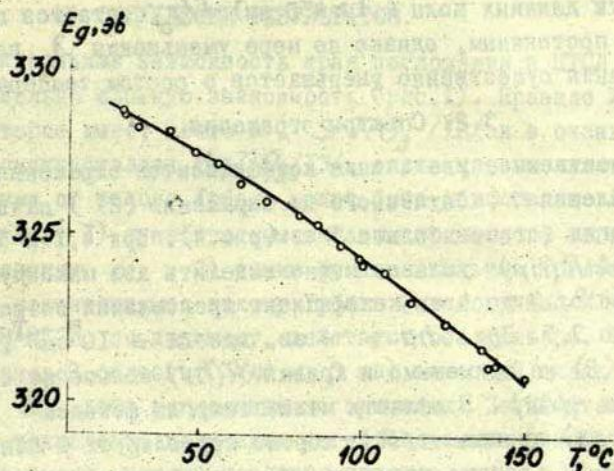


Рис. 2. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) для ЦТСЛ-10;  $T_c \approx 90^\circ\text{C}$ .

Температурная зависимость светопропускания ( $I/I_0$ ) в исследуемых составах также не имеет выраженных аномалий в районе  $T_c$  (рис.3).

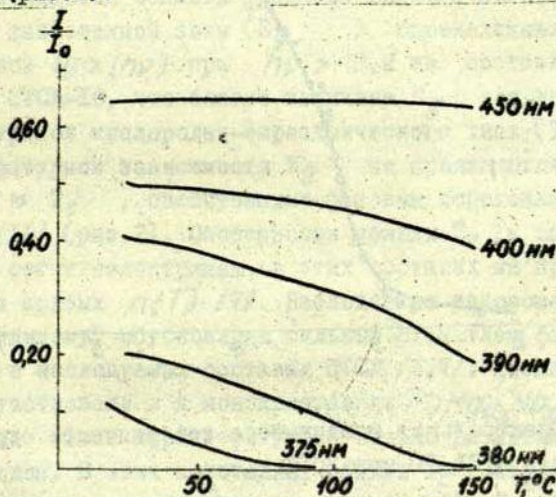


Рис. 3. Температурная зависимость светопропускания ( $I/I_0$ ) при различных длинах волн для ЦТСЛ-10 ( $T_c \approx 90^\circ\text{C}$ ).

В области длинных волн ( $\lambda \geq 450$  нм)  $I/I_0$  остаётся практически постоянным, однако по мере уменьшения  $\lambda$  величина пропускания существенно уменьшается с ростом температуры.

### 3.2. Спектры отражения.

Существенное увеличение коэффициентов отражения  $R$  и преломления  $n$  (полученного из выражения (2)) начинается при энергии фотонов больше 3 эв (рис. 4). При 4,1 и 5,2 эв на кривой  $R(h\nu)$  условно можно выделить два максимума. В интервале от 3 до 4 эв коэффициент преломления возрастает от 2,6 до 3,5. При  $h\nu > 4$  эв, где  $\alpha \geq 10^5 \text{ см}^{-1}$ , выражение (2) не применимо и кривая  $R(h\nu)$  больше не соответствует  $n(h\nu)$ . В области малых энергий фотонов ( $h\nu < 3$  эв) кривая  $n(\lambda)$  хорошо коррелирует с данными работ [3,5], однако величина  $n$  для наших составов несколько больше.

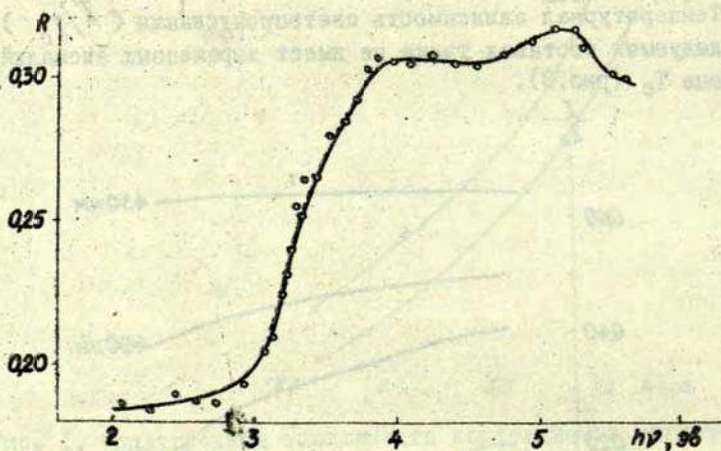


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента отражения ( $R$ ) для ЦТСЛ-10 при  $20^\circ\text{C}$ .

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Спектральная зависимость края поглощения в ЦТСЛ имеет довольно сложную зависимость (рис.1). Правило Урбаха, которое имеет место в  $SrTiO_3$  /12/ и в очень чистых монокристаллах  $BaTiO_3$  /13/, здесь не выполняется. Отступление от закона Урбаха может быть обусловлено двумя причинами: 1) существенным вкладом примесного поглощения в величину  $\alpha$ , 2) самим фундаментальным поглощением, не подчиняющимся закону Урбаха (аналогично  $PbTiO_3$  /11/). В ЦТСЛ, по-видимому, действует оба фактора. В длинноволновой области ( $h\nu < 3$  эв) заметный вклад в величину  $\alpha$  даёт поглощение на примесях. Незначительно варьируя технологию получения сегнетокерамики (чистота исходного сырья, режимы горячего прессования), в этой области длин волн можно получить существенные изменения  $\alpha$ . Однако при  $h\nu > 3,1$  эв  $\alpha$  слабо зависит от технологии. Кроме того, в этой области существенно увеличивается коэффициент преломления (рис.4). Можно полагать, что здесь начинается область фундаментального поглощения.

Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ), определенная по наклону кривой  $lg\alpha(h\nu)$  при  $h\nu > 3,2$  эв, составляет 3,15 эв для ЦТСЛ-10, что близко величине  $E_g$  для других сегнетоэлектриков кислородно-окрадррического типа (Табл. I). В температурной зависимости  $E_g$  не проявляются аномалии при  $T \approx T_c$ , свойственные фазовым переходам I или II рода /11/ (рис.2). Особенности вблизи  $T_c$ , в общем характерные сегнетоэлектрикам, в этих составах не проявились и на кривых  $n(T)$  /7/. Наблюдаемые закономерности, по-видимому, обусловлены сильным размытием фазового перехода в исследуемых составах ЦТСЛ /1,7/. Аномалии  $E_g(T)$  отсутствовали и в монокристаллах  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  /14/, которые также характеризуются сильно размытым фазовым переходом. В этих кристаллах вблизи  $T_c$  наблюдался максимум поглощения в области коротких волн ( $\lambda < 400$  нм), обусловленный эффектами рассеяния света /15/. В ЦТСЛ это явление не обнаружено (рис.3), поскольку на результаты

наших измерений рассеяние света влияет слабо (применяется широкая апертура выходящего светового пучка). В исследованном интервале температур  $E_g$  приблизительно линейно меняется с температурой и величина  $dE_g/dT$  близка аналогичному значению для других сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа (табл. I).

Табл. I

№ п.п.	Вещество	$E_g$ (эВ)	$dE_g/dT$	Литература
1.	$BaTiO_3$	3,3	$-4,5 \cdot 10^{-4}$	/I3/
2.	$LiNbO_3$	4,0	$-6,5 \cdot 10^{-4}$	/I6/
3.	$PbTiO_3$	3,05	$-6,3 \cdot 10^{-4}$	/II/
4.	ЦТСЛ-9	3,15	$-6,13 \cdot 10^{-4}$	наши резуль-
5.	ЦТСЛ-10	3,15	$-6,15 \cdot 10^{-4}$	таты

Представление о ширине запрещенной зоны и её температурной зависимости при 20°C в некоторых сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрического типа.

Спектры отражения в ЦТСЛ (рис. 4) по форме похожи на спектры отражения для других сегнетоэлектриков /I7/. Определенный интерес представляет проверка применимости модели Ди-Доменико, Уэлла /4/ для описания оптических свойств ЦТСЛ. Экспериментальная зависимость  $n(\lambda)$ , полученная из выражения (2), хорошо описывается одно-осцилляторной моделью Селмейкера /4/ -

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - \lambda_0^2 / \lambda^2} \quad (3)$$

Параметры  $S_0$  и  $\lambda_0$  представлены в таблице 2. Определенные в нашей работе значения  $S_0$  и  $\lambda_0$  являются более точными, чем в работе /3/, поскольку они получены в области дисперсии (в более широком диапазоне изменения величины  $n$ ). Поляризационный потенциал определяется нами по известному из эксперимента значению эффективной электроопти-

ческой постоянной  $g_{11} - g_{12} \left[ \Delta \bar{n} = -\frac{1}{2} n^3 (g_{11} - g_{12}) P^2 \right]$   
и соотношению /6/:  $\beta_{11} - \beta_{12} \approx 20 (g_{11} - g_{12})$

Значения поляризационного потенциала представлены в таблице 2. Величина  $\beta_{11} - \beta_{12}$  несколько меняется в зависимости от условий измерения и качества образцов, поэтому значения  $\beta_{11} - \beta_{12}$  представлены в некотором интервале.

Таблица 2.

№ п/п	Вещество	$\lambda_0$ (нм)	$S_0 \cdot 10^{14} (\text{м}^{-2})$	$\beta_{11} - \beta_{12}$ ( $\frac{\text{эВ} \cdot \text{м}^2}{\text{Кул}^2}$ )	Литература
1.	$\text{BaTiO}_3$	280	0,22	3,2	/19/
2.	$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$	220	0,97	0,375	/18/
3.	$\text{Pb}(\text{Zr}_{65}\text{Ti}_{35})\text{O}_3$ ЦТСЛ-0	200	1,0	-	/6/
4.	ЦТСЛ-9	300	0,4	-	/3/
5.	ЦТСЛ-9	281	0,48	0,3 ± 0,4	наши результаты
6.	ЦТСЛ-10	260	0,65	-	/3/
7.	ЦТСЛ-10	272	0,52	0,1 ± 0,2	наши результаты

Основные параметры модели Ди-Доменико, Уэмпла для некоторых сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа.

Дисперсионные параметры  $S_0$  и  $\lambda_0$  в составах типа ЦТСЛ близки по величине аналогичным величинам для других сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. При этом имеет место наблюдаемая в /3/ закономерность - по мере уменьшения концентрации лантана (в пределах от 10 до 9 %) растёт  $\lambda_0$  и уменьшается  $S_0$ . Величина поляризационного потенциала для составов типа ЦТСЛ близка по величине потенциалу других свинцосодержащих сегнетоэлектри-

ков (табл. 2 и /6/) и примерно на порядок меньше, чем у свинцосодержащих сегнетоэлектриков. Такая тенденция уже отмечалась в работе /6/.

Резюмируя изложенное выше, можно заключить, что оптические спектры в составах типа ЦТСЛ являются как качественно, так и количественно близкими другим свинцосодержащим сегнетоэлектрикам кислородно-октаэдрического типа. Это по-видимому, обусловлено аналогичной зонной структурой этих материалов.

Основные выводы работы:

1) в составах типа ЦТСЛ спектры поглощения не описываются правилом Урбаха, 2) в области фазового перехода не проявляются аномалии в температурной зависимости поглощения и ширины запрещенной зоны, характерные сегнетоэлектрическим переходам, 3) основные параметры модели Ди-Доменико, Уэмпла близки по величине другим свинцосодержащим сегнетоэлектрикам кислородно-октаэдрического типа.

В заключении выражаем благодарность В.Проссеру и Ф.Залюдеку за постоянный интерес к работе и полезную дискуссию.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Land C.E., Thacher P.D., Haertling G.H. - Appl.Sol. St.Science, 1974, v.4 (chapter "Electrooptic ceramics")
2. Cutchen J.T., Harris J.O., Laguna G.R. - WESCON Techn. Papers, 1973, Session 30/2, p.I-12.
3. Kirkby C.J. - Ferroelectrics, 1974, v.7, p.157.
4. Di Domenico M., Wemple S.H. - J.Appl.Phys., 1969, v.40, p.720.
5. Land C.E., Thacher P.D. - Physics of Opto-Electronic Materials. New Yourk, Plenum Publishing Co, 1971.

6. Thacher P.D. - J.Appl. Phys., 1970, v.41, p.4790.
7. Burns G., Scott B.A. Solid State Commun., 1973, v.13, p.423.
8. Штернберг А.Р., Важа А.Я., Антонова М.К. и др. - "Учен.зап. Латв. ун-та", т.230, с.185.
9. Land C.E., Thacher P.D. - Proc. IEEE, 1969, v.57, No.5, p.751.
10. Taic J., Gibson A., Burgess R. - Progress in Semi-conductors 1965, v.9.
11. Якубовский М.А. и др. - "Кристаллография", 1974, т.19, № 4, с.873.
12. Cohen M.J., Blunt R.F. - Phys.Rev., 1968, v.168, p.929.
13. Wemple S.H. - Phys. Rev. 1970, v.B2, p.2679.
14. Камзина Л.С., Крайник Н.Н., Нестерова Н.Н. ФТТ, 1972, т.14, с.2147.
15. Смоленский Г.А., Грешанов В.А., Крайник Н.Н. - Письма в ЖЭТФ, 1974, т.20, вып.5, с.322.
16. Redfield D., Burke W.J. - J.Appl.Phys. 1974, v.45, p.4566.
17. Gähwiller Ch. - Solid State Comm. 1967, v.5, p.65.
18. Smolensky G.A. et all. - Ferroelectrics, 1974, v.7, p.99.
19. Johnston A.R. - J.Appl. Phys. 1971, v.42, p.3501.

А.П.Гаевский, Г.Ж.Гринвалд, В.Я.Фрицберг, Э.Б.Заянчковский

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ В НЕПОЛЯРНОЙ ФАЗЕ  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

Нелинейная зависимость поляризации от напряженности электрического поля является универсальным свойством диэлектриков. Однако только в сегнетоэлектриках это явление можно наблюдать в электрических полях, значительно ниже пробивных. Ярко выраженная нелинейность поляризации в неполярной фазе сегнетоэлектриков является следствием особого состояния кристаллической решетки, которое при понижении температуры приводит к возникновению спонтанно поляризованного состояния. Поэтому такие исследования представляют большой теоретический и практический интерес и им отведено значительное место в монографиях по сегнетоэлектричеству (см., например, /1,2/). Из класса перовскитных сегнетоэлектриков много работ по нелинейности поляризации посвящено монокристаллам титанатов бария и стронция /6+18/.

В последние годы значительные успехи достигнуты в микроскопической теории сегнетоэлектричества, однако последовательная микроскопическая теория нелинейности поляризации еще не построена /19+23/.

Настоящая работа отражает исследование нелинейности поляризации в твердых растворах на основе титанате стронция в системах  $(Ba, Sr)TiO_3$ ,  $(Pb, Sr)TiO_3$ ,  $(Bi_{2/3}, Sr)TiO_3$ .

В работе использовались образцы, полученные по обычной двухстадийной керамической технологии. Средний размер кристаллов керамики 10-20 мкм. Экспериментально определялась зависимость реверсивной диэлектрической восприимчивости от статического электрического поля. Реверсивная диэлектри-

ческая восприимчивость измерялась на частоте 1 Мгц. Измерения проводились в интервале температур от комнатной до  $-190^{\circ}\text{C}$ . Методика измерений описана в /3/.

Нелинейность поляризации феноменологически можно описать, пользуясь термодинамической теорией, развитой Гинзбургом и Девонширом /4,5/. Запишем термодинамический потенциал для механически свободного кристалла в виде, предложенным Девонширом /5/:

$$\begin{aligned} \varphi(P_i, T) = & \varphi_0 + \frac{\alpha}{2}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{\beta_1}{4}(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \\ & + \frac{\beta_2}{2}(P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2) + \frac{\beta_3}{6}(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + \\ & + \frac{\beta_4}{2}[P_x^4(P_y^2 + P_z^2) + P_y^4(P_x^2 + P_z^2) + P_z^4(P_x^2 + P_y^2)] + \frac{\beta_5}{2}P_x^2 P_y^2 P_z^2 - \bar{E}P. \end{aligned} \quad (1)$$

Знак коэффициента  $\beta_1$  зависит от характера фазового перехода (ФП). В случае ФП I рода  $\beta_1 < 0$ , а при ФП II рода  $\beta_1 > 0$ . При рассмотрении ФП I рода приходится учитывать члены разложения (1) с шестой степенью поляризации, а при ФП II рода обычно ограничиваются членами с четвертой степенью поляризации.

Из условий минимума (1)

$$\frac{\partial \varphi(P_i, T)}{\partial P_i} = 0 \quad (2)$$

можно найти связь между поляризацией P и полем E в различных кристаллографических направлениях. В работе /24/ показано, что для кристаллографических направлений /100/, /110/ и /111/ уравнение (2) можно получить в простой форме, если рассмотреть поляризацию в системе сферических координат:

$$P_x = P \cos \varphi \sin \psi \quad (3a)$$

$$P_y = P \sin \varphi \sin \psi \quad (3б)$$

$$P_z = P \cos \varphi \quad (3в)$$

Тогда уравнение (2) в общем виде можно записать так:

$$E_{nkl} = AP + B_{nkl} P^3 + C_{nkl} P^5, \quad (4)$$

где коэффициенты  $B_{nlk}$  и  $C_{nlk}$  являются линейными комбинациями коэффициентов разложения (I)  $-\beta_1, \beta_2$  и  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ , соответственно, и зависят от кристаллографического направления. Для направлений /100/, /110/ и /111/ расчет дает следующую связь между коэффициентами:

$$B_{100} = \beta_1 \quad (5a)$$

$$B_{110} = \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2) \quad (5б)$$

$$B_{111} = \frac{1}{3}(\beta_1 + 2\beta_2) \quad (5в)$$

Важно отметить, что уравнение (I) относится к механически свободному кристаллу. На практике часто получается, что при измерении реверсивной диэлектрической проницаемости, электрострикционные деформации кристалла вследствие высокой частоты измерительного поля подавляются и кристалл оказывается механически зажатым. При этом может измениться характер ФП I рода становится ФП II рода. Если формально использовать разложение термодинамического потенциала (I), то в этом случае меняется величина и даже знак некоторых коэффициентов, например,  $\beta_1$  становится положительным.

В изотропной керамике кристаллографические оси монокристаллических фрагментов относительно заданного направления, например, внешнего электрического поля, ориентированы хаотически. Поэтому вместо (4) следует пользоваться выражением:

$$E = AP + \bar{B}P^3 + \bar{C}P^5, \quad (6)$$

где  $\bar{B}$  и  $\bar{C}$  - усредненные величины от  $\beta_i$  и  $\gamma_i$ , соответственно. Учесть распределения кристаллов керамики по величинам поляризации и направлениям кристаллографических осей трудно. В работе /30/ показано, что если принять, что в кристаллитах керамики поляризация  $P = const$ , то коэффициенты  $\bar{B}$  и  $\bar{C}$  можно получить в виде линейных комбинаций коэффициентов  $\beta_i$  и  $\gamma_i$ . Так, проводя в уравнение (4) усреднение по углам  $\varphi$  и  $\psi$ , получаем:

$$\bar{P} = \frac{3}{5} \beta_1 + \frac{2}{5} \beta_2 \quad (7)$$

Как будет показано ниже, это соотношение в качественном отношении объясняет отличающиеся нелинейные диэлектрические свойства монокристаллов и керамики  $\text{BaTiO}_3$ .

Для исследования нелинейности поляризации наиболее часто применяются реверсивные зависимости диэлектрической проницаемости /6,7,10,13+16/. Однако используется и генерация второй гармоники /11,17,18/ двойные петли гистерезиса выше точки Кюри /12/, зависимость частоты комбинационного рассеяния света от внешнего электрического поля /8,9/. В качестве характеристики нелинейности поляризации используются коэффициенты разложения термодинамического потенциала (I), в большинстве случаев коэффициенты  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Для расчетов применяются различные приближения, следующие из (I). Все это значительно затрудняет сопоставление литературных данных. Ниже мы попытаемся привести результаты других авторов, полученные для интересующих нас материалов.\*)

Рассмотрим результаты, относящиеся к монокристаллам титаната стронция. Как известно,  $\text{SrTiO}_3$  не является "истинным" сегнетоэлектриком в том смысле, что в нем не наблюдается сегнетоэлектрический ФП с характерным температурным максимумом диэлектрической проницаемости вплоть до самых низких достижимых температур. Но уже содержание нескольких молярных процентов титаната бария в твердом растворе  $\text{SrTiO}_3$  приводит к появлению сегнетоэлектрического фазового перехода / 2 /. О близости  $\text{SrTiO}_3$  к семье сегнетоэлектриков свидетельствует и ярко выраженная нелинейность поляризации /6+11/. В работе /10/ указывается, что ниже  $50^\circ\text{K}$  внешнее электрическое поле может индуцировать антисегнетоэлектрическое состояние. О нестабильности кристалличес-

\*) Различные авторы используют различные формы записи разложения Гинзбурга-Девоншира. Поэтому все данные о коэффициентах разложения пересчитаны нами к единой форме в соответствии с выражением (I).

кой решетки  $SrTiO_3$  свидетельствует также структурный ФП при  $T \sim 110^\circ K$ , который сопровождается температурными аномалиями многих физических величин /11,33+36/. В некоторых работах утверждается, что структурный ФП не влияет на температурные зависимости диэлектрической проницаемости и потерь /10,11/31,32/. Однако в /41/ показано, что диэлектрическая проницаемость кристалла ниже  $110^\circ K$  обладает анизотропией, а в работе /36/ на кривой  $tg\delta(T)$  при  $110^\circ K$  выявлен локальный максимум.

По измерениям реверсивной диэлектрической проницаемости Рупрехт и Бэлл /6/ в интервале температур  $90-230^\circ K$  получили  $\beta_1 = 9,8 \cdot 10^{-12}$  и  $\beta_2 = 5,5 \cdot 10^{-12}$  (в ед.СГСЭ). При температурах ниже  $70^\circ K$  Хегенбарт /7/ получил  $\beta_1 = 8,0 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ, а Сайфи и Кросс /10/ -  $\beta_1 = 6,7 \cdot 10^{-12}$  и  $\beta_2 = 5,7 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ. Флейри и Ворлок /9/ по спектрам комбинационного рассеяния определили при  $8^\circ K$   $\beta_1 = \beta_2 = 17 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ. По данным этих авторов наблюдается уменьшение коэффициента  $\beta_1$  с ростом температуры - при  $77^\circ K$   $\beta_1 = 9 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ. Бузин и другие /11/ применили метод измерения динамической нелинейности по эффективности умножения СВЧ сигнала. Они обнаружили аномальную температурную зависимость нелинейности поляризации при  $110^\circ K$ . При  $77^\circ K$   $\beta_1 = 14,8 \cdot 10^{-12}$ ,  $\beta_2 = 3,8 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ (данные пересчитаны согласно выражениям (5)). С ростом температуры значения  $\beta_1$  и  $\beta_2$  увеличиваются, но выше  $110^\circ K$  коэффициенты от температур не зависят и имеют значения  $\beta_1 = 10 \cdot 10^{-12}$  и  $\beta_2 = 7 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ. В  $SrTiO_3$  режим измерения (т.е. является ли кристалл механически "свободен" или инерционно "зажат" по отношению к деформациям в измерительном электрическом поле) на величину коэффициентов  $\beta_1$  и  $\beta_2$  не сказывается /6,11/. По-видимому это связано с незначительной ролью электрострикции в процессе поляризации /37/.

Данные о нелинейности поляризации в поликристаллическом  $SrTiO_3$  имеются только в /11/. Авторы получили  $\bar{\beta} = 17 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ, что хорошо согласуется с величинами коэффициентов  $\beta_1$  и  $\beta_2$  для монокристаллов, приведенными в

этой же работе. Несколько сложнее анализ литературных данных для  $BaTiO_3$ . Во-первых, приходится считаться с фактом, что при использовании статистических смещающих полей из-за повышенной проводимости при рабочих температурах в приэлектродных слоях кристалла появляется объемный заряд. Это приводит к неоднородному распределению электрического поля и искажению результатов /38/. Поэтому более достоверными следует считать результаты, которые получены применением переменных смещающих полей. Для механически свободно-го кристалла  $BaTiO_3$  вблизи кубически-тетрагонального сегнетоэлектрического ФП получено  $\beta_1 = -(0,7 + i,0) \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ /12+14,16,18/ и  $\beta_2 = 1,2 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ /14/. В режиме "зажатого" кристалла получено  $\beta_1 = (0,8+2,0) \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ /15,17/(для  $\beta_2$  данных нет).

В поликристаллическом  $BaTiO_3$  при использовании как статических, так и переменных смещающих полей  $\bar{V} > 0$  /25,26,28,30/. Это становится понятным, если возвратится к выражению (7). Отрицательный вклад первого члена может быть меньше, чем положительный вклад второго. Кроме того, кристаллиты керамики могут испытывать частичное взаимное зажатие, которое приводит к тому, что  $\bar{V}$  проходит через ноль и становится положительным. Численно результаты различных авторов сильно расходятся, например, в работе /26/ определено  $\bar{V} = 5 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ, а в /28/  $\bar{V} = 4,7 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ. Имеются данные, что на величину  $\bar{V}$  значительно влияет технология изготовления. Так в работе /16/ для двух разных технологических партий керамики  $BaTiO_3$  получено соответственно,  $\bar{V} = 0,85 \cdot 10^{-12}$  и  $\bar{V} = 3 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ. Авторы работы /30/ показали, что при использовании статистических полей смещения в керамике  $BaTiO_3$  со средним размером зерна меньше 2 мкм  $\bar{V} = 0,8 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ, а если размеры зерна 100+600 мкм, то  $\bar{V} = 0,22 \cdot 10^{-12}$  ед.СГСЭ. Таким образом, литературные данные указывают на довольно большой разброс величины коэффициента  $\bar{V}$  в  $SrTiO_3$  и  $BaTiO_3$ , однако нет сомнений, что для  $SrTiO_3$  величина  $\bar{V}$  больше. Поэтому можно ожидать, что в системе твердых растворов

$(\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$  с увеличением концентрации  $x$  титаната бария  $\bar{B}$  будет уменьшаться. В самом деле, по данным /28/ для  $(\text{Ba}_{0,5} \text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$   $\bar{B} = 6,8 \cdot 10^{-12}$  ед. СГСЭ, а для  $(\text{Ba}_{0,65} \text{Sr}_{0,35})\text{TiO}_3$   $\bar{B} = 5,3 \cdot 10^{-12}$  ед. СГСЭ.

Данных о нелинейности поляризации для других систем твердых растворов на основе  $\text{SrTiO}_3$  в литературе не имеется. Поэтому становится очевидна необходимость исследования концентрационной зависимости  $\bar{B}$  по единой методике на образцах со схожей микроструктурой.

Задача определения  $\bar{B}$  значительно облегчается, если в выражении (6) можно не учитывать член  $\bar{C}P^5$ . С целью проверки такой возможности мы провели оценку вклада члена  $\bar{C}P^5$ . Коэффициенты  $A$  и  $\bar{B}$  определялись по методике, описанной в /3,39/. Поляризация  $P$  определялась согласно выражению:

$$P = \int_0^E \chi(E) dE \quad (8)$$

путем графического интегрирования полевой зависимости реверсивной восприимчивости  $\chi$ . Результаты расчета для состава  $(\text{Ba}_{0,5} \text{Sr}_{0,5})\text{TiO}_3$  отражены на таблице I. Такие же расчеты проводились и для других составов твердых растворов на основе титаната стронция. Расчет показал, что при температурах  $T - T_c > 20^\circ\text{C}$  и полях смещения  $E < 40 \text{ кв}\cdot\text{см}^{-1}$  выражение

$$E = AP + \bar{B}P^3 \quad (9)$$

описывает нелинейность поляризации с точностью до 5%. Правомерность применения выражения (9) для описания нелинейности поляризации проверялась нами и другими способами и на других составах /3/. В этой работе было установлено, что при соблюдении определенных условий опыта выполняется целый ряд закономерностей согласно выражению (9). В частности, показано, что коэффициент  $\bar{B}$  можно вычислить по выражению:

$$\bar{B} = \frac{(\chi_0 - \chi_E)(\chi_0 + 2\chi_E)^2}{27\chi_0^3 \chi_E^3 E^2}, \quad (10)$$

Таблица I

Оценка вклада члена  $\bar{C}P^5$  в выражении  $E = AP + \bar{B}P^3 + \bar{C}P^5$   
 для твердого раствора  $(Ba_{0,5}Sr_{0,5})TiO_3$

	E, кв·см <sup>-1</sup>	E, ед.СГСЭ	P, 10 <sup>4</sup> ед.СГСЭ	AP+BP ед.СГСЭ	$\frac{\bar{C}P^5}{E}$
T - T <sub>c</sub> = 20°C A = 37,1·10 <sup>-4</sup> ед.СГСЭ B̄ = 4,25·10 <sup>-12</sup> ед.СГСЭ	10	33,3	0,825	33,1	6·10 <sup>-3</sup>
	15	50	1,15	49,4	1,2·10 <sup>-2</sup>
	20	66,7	1,43	65,7	1,5·10 <sup>-2</sup>
	25	83,3	1,67	81,9	1,7·10 <sup>-2</sup>
	30	100	1,87	97,3	2,7·10 <sup>-2</sup>
	35	116,7	2,05	112,9	3,3·10 <sup>-2</sup>
	40	133,3	2,20	126,9	4,4·10 <sup>-2</sup>
T - T <sub>c</sub> = 31°C A = 54·10 <sup>-4</sup> ед.СГСЭ B̄ = 4,5·10 <sup>-12</sup> ед.СГСЭ	10	33,3	0,592	33,0	9·10 <sup>-3</sup>
	15	50	0,862	49,6	8·10 <sup>-2</sup>
	20	66,7	1,11	66,0	1,0·10 <sup>-2</sup>
	25	83,3	1,33	82,1	1,4·10 <sup>-2</sup>
	30	100	1,53	98,3	1,7·10 <sup>-2</sup>
	35	116,7	1,71	114,2	2,1·10 <sup>-2</sup>
	40	133,3	1,87	129,5	2,8·10 <sup>-2</sup>
T - T <sub>c</sub> = 47°C A = 83,5·10 <sup>-4</sup> ед.СГСЭ B̄ = 4,7·10 <sup>-12</sup> ед.СГСЭ	10	33,3	0,395	33,2	3·10 <sup>-3</sup>
	15	50	0,582	49,6	8·10 <sup>-3</sup>
	20	66,7	0,762	66,1	9·10 <sup>-3</sup>
	25	83,3	0,946	82,6	8·10 <sup>-3</sup>
	30	100	1,11	98,5	1,5·10 <sup>-2</sup>
	35	116,7	1,26	114,4	2,0·10 <sup>-2</sup>
	40	133,3	1,41	130,1	2,4·10 <sup>-2</sup>

где  $\alpha_0$  и  $\alpha_E$  реверсивные восприимчивости при напряженностях поля 0 и E, соответственно. Следует отметить, что выражение (10) было предложено ранее для монокристаллов  $\text{BaTiO}_3$  /15/, но применение этого выражения для ФП первого рода не было обосновано. Таким образом, задача определения коэффициента  $\bar{B}$  свелась к измерению реверсивной восприимчивости. По зависимостям  $\alpha(E, T)$  при  $E = 30 \text{ кв. см}^{-1}$  для всех исследуемых составов были определены температурные зависимости  $\bar{B}(T)$ . Зависимости  $\bar{B}(T)$  оказались почти линейными с  $d\bar{B}/dT > 0$ . С целью сопоставления результатов для разных составов, брались значения  $\bar{B}$  при температурах  $T - T_c = 30^\circ$ , где  $T_c$  - температура максимума диэлектрической проницаемости. Для составов с малой концентрацией второго компонента и вследствие этого низким значениям  $T_c$ , использовались значения  $\bar{B}$  при  $T = -190^\circ\text{C}$ . Для твердых растворов  $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  вместо  $T_c$  использовалась температура Кюри-Вейсса  $T_0$  согласно данным работы /39/. Результаты отражены на рис. 1.

Полученные результаты, с учетом выражения (7) и того факта, что коэффициенты  $\beta_1$  и  $\beta_2$  в  $\text{SrTiO}_3$  положительны и близки по величине, дают основание сделать вывод о том, что в рассматриваемых системах твердых растворов коэффициент  $\beta_1 > 0$ . Из этого следует, что сегнетоэлектрические ФП возникающие в системах твердых растворов  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ,  $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  и  $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  при больших концентрациях  $\text{SrTiO}_3$  являются ФП II рода.

Из рис. 1 следует, что при небольших концентрациях второго компонента в твердых растворах на основе  $\text{SrTiO}_3$  наблюдаются резкие изменения коэффициента  $\bar{B}$ . Нелинейность сильно растет, если происходит замена двухвалентных ионов Sr трехвалентными ионами Bi, сопровождаемая возникновением вакансий. Отметим, что поведение концентрационных зависимостей  $\bar{B}(x)$  в рассматриваемых системах твердых растворов коррелирует с зависимостями коэффициентов электрострикции /40/.

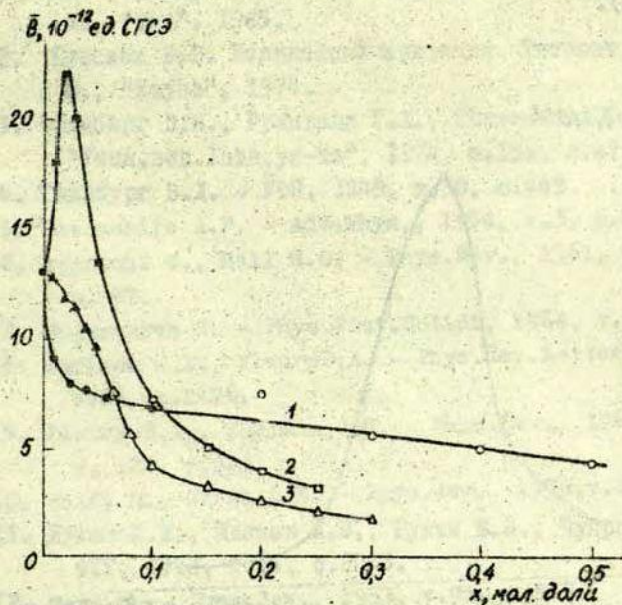


Рис. I. Концентрационная зависимость  $\bar{\epsilon}(x)$  в системах твердых растворов: 1 -  $(\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ , 2 -  $(\text{Bi}_{2x} \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ , 3 -  $(\text{Pb}_x \text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ . Светлые точки -  $\bar{\epsilon}$  определен при  $T - T_c = 30^\circ\text{C}$ , темные - при  $T = -190^\circ\text{C}$ .

Согласно данным работы /II/ в поликристаллическом  $\text{SrTiO}_3$  в окрестности структурного ФП при  $T = 110^\circ\text{K}$  аномалии диэлектрической нелинейности выражены значительно слабее чем в монокристаллах. Ввиду того, что при  $T \sim 110^\circ\text{K}$  в  $\text{SrTiO}_3$  диэлектрическая восприимчивость слабо зависит от внешнего электрического поля, измерения  $\bar{\epsilon}(T)$  по нашей методике представляют значительные трудности, и мы не ставили себе такой цели. Тем не менее, ориентировочные измерения показали, что

в нашей керамике  $SrTiO_3$  при  $T = 106^\circ K$  коэффициент  $\bar{B}$  проходит через максимум и на частоте 1 Мгц температурную аномалию при  $T = 106^\circ K$  имеют также диэлектрические потери (рис. 2).

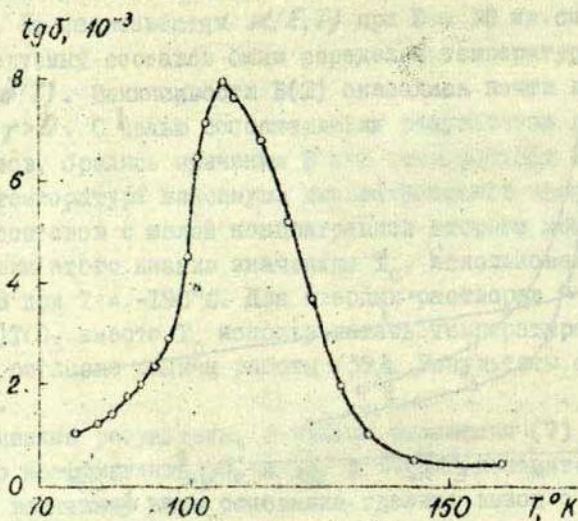


Рис.2. Зависимость  $tg\delta(T)$  в поликристаллическом  $SrTiO_3$  на частоте 1 Мгц.

Приложение электрического поля напряженностью до  $30 \text{ кв. см}^{-1}$  не меняет температуру максимума. Однако измерения на частоте 1 кГц аномалий на кривой  $tg\delta(T)$  не выявили. Объяснение этому, как нам кажется, следует искать исходя из особенностей динамики решетки  $SrTiO_3$  в окрестности структурного ФП /33,34,42,43/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., "Мир", 1965.
2. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. М., "Наука", 1974.
3. Фрицберг В.Я., Гринвалд Г.Л., Гаевскис А.П. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.189, с.47.
4. Гинзбург В.Л. - УФН, 1949, т.38, с.449.
5. Devonshire A.F. - Adv.Phys., 1954, v.3, p.85.
6. Ruprecht G., Bell R.O. - Phys.Rev., 1961, v. 123, p. 97.
7. Hegenbarth E. - Phys.Stat.Solidi, 1964, v.6, p.333.
8. Worlock J.M., Fleury D.A. - Phys.Rev.Letters, 1967, v.19, p.1176.
9. Fleury D.A., Worlock J.M. - Phys.Rev., 1968, v. 174, p.613.
10. Saifi M., Cross L.E. - Phys.Rev., 1970, v.B2, p.677.
11. Бузин И.М., Иванов И.В., Рукин Е.И., Чупраков В.Ф. - ФТТ, 1973, т.14, с.2053.
12. Merz W. - Phys.Rev., 1953, v.91, p.515.
13. Drougard M.E., Landauer R., Young D.R. - Phys.Rev., 1955, v.98, p.1010.
14. Drougard M.E., Huijbregtsé E.J. - IBM Journ.Res. Develpm., 1957, v.1, p. 318.
15. Stern E., Lurio A. - Phys.Rev., 1961, v.123, p.117.
16. Kaczmarek F., Pietrzak J. - Acta Phys.Polon., 1965, v. 27, p. 335.
17. Ivanov I.V., Morosov A. - J.Phys.Soc.Japan (Suppl.), 1970, v.28, p.53.
18. Matsuda T., Abe R. - J.Phys.Soc.Japan, 1973, v. 34, p. 418.
19. Joseph R.J., Silverman B.D. - Phys.Rev., 1964, v. 133, p. 207.
20. Фрицберг В.Я. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с.5.

21. Вендик О.Г. - ФТТ, 1972, т.14, с.989.
22. Балагуров Б.Я., Гейликман М.Б. - ФТТ, 1972, т.14, с.2362.
23. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнето-  
электриков. М., "Наука", 1973.
24. Кириллов В.В., Исупов В.А. - ФТТ, 1973, т.15, с.2502.
25. Roberts S. - Phys.Rev., 1973, v.71, p.890.
26. Вул Б.М. - "Изв. АН СССР Сер.Физ.", 1957, т.21, с.279.
27. Hegenbarth E. - Phys.Stat.Solidi, 1965, v.9, p.191.
28. Кириллов В.В., Исупов В.А. - "Изв.АН СССР", сер.Физ.,  
1967, т.31, с.1835.
29. Кириллов В.В., Головшикова Г.И., Исупов В.А. - "Изв.  
АН СССР Сер.Физ.", 1969, т.33, с.1170.
30. Турик А.В., Комаров В.Д., Чернышев К.Р. - "Электронная  
техника", сер.14 (Материалы), 1969, № 4(29), с.12.
31. Ruprecht G., Bell R.V. - Phys.Rev., 1962, v. 125,  
p. 1915.
32. Богданова С.В., Каштанова А.М., Киселева К.В. - "Изв.  
АН СССР Сер.Физ.", 1965, т.29, с.896.
33. Fleury P., Scott J., Worlock J. - Phys.Rev.Letters,  
1968, v. 21, p. 16.
34. Shirane G., Jamada Y. - Phys.Rev., 1969, v. 177,  
p. 858.
35. Aleksandrov K.S., Krupny A.J., Fritzberg V.J.,  
Rubulis A.N. - Phys.Stat.Solidi, 1973, v.(a)15, p.K177.
36. Ирисова Н.А., Козлов Г.В., Нарытник Т.Н. и др. -  
"Кристаллография", 1974, т.19, с.390.
37. Schmidt G., Hegenbarth E. - Phys.Stat.Solidi, 1963,  
v. 3, p. 329.
38. Triebwasser S. - Phys.Rev., 1960, v.118, p.100.
39. Брок А.Я., Фрицберг В.Я., Такере Э.А. и др. - "Учен.  
зап. Латв.ун-та", 1974, т.189, с.5.
40. Пуринь Э.Х., Фрицберг В.Я. - "Учен.зап.Латв.ун-та",  
1974, т.189, с.161.
41. Sakudo T., Unoki H. - Phys.Rev.Letters, 1971, v.26, p.851.
42. Pytte E., Feder J. - Phys.Rev., 1969, v.187, p.1077.
43. Feder J., Pytte E. - Phys.Rev., 1970, v.B1, p.4803.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие .....	3
В.Я.Фрицберг Сособенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита .....	5
Ю.Я.Томашпольский Сегнетоэлектрические тонкие слои : состояние исследований .....	44
А.Я.Брок, З.А.Тункун Модель ангармонических осцилляторов для характеристики мягкой моды колебаний сегнетоэлектрических твердых растворов .....	II7
Л.А.Шебанов, В.Я.Фрицберг Проверка выполнения правила Вегарда и исследование флуктуаций состава в твердых растворах на основе $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ .....	I3I
Л.А.Шебанов Рентгенографическое исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в твердых растворах $(Pb, Sr)TiO_3$ .....	I45
А.Э.Круминь, М.Э.Ванечек Исследование фотопроводимости в прозрачной сегнетокерамике цирконата титаната свинца, модифицированного лантаном .....	I57
А.Э.Круминь, А.Р.Штернберг, А.А.Спрогис Оптические спектры прозрачной сегнетокерамики цирконата титаната свинца, модифицированного лантаном .....	I7I
А.П.Гаевский, Г.Ж.Гринвалд, В.Я.Фрицберг, З.Б.Заянчковский Диэлектрическая нелинейность в неполярной фазе сегнетоэлектрических твердых растворов на основе титаната стронция .....	I82

Ученые записки, том 235

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЕТНЕГОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Редактор В. Кузовков  
Технический редактор М. Лаздина  
Корректор М. Лаздина

Латвийский государственный университет  
Рига 1975

---

Подписано к печати 12.09.75. ЯТ 04214. Зак. № 1057.  
Ф/б 60ж84/16. Бумага №1. Физ. п. л. 12,5. Уч.-п. л. 9,5  
Тираж 600 экз. Цена 95 к.

---

Отпечатано на ротاپринте, Рига-50, ул. Вейденбаума, 5  
Латвийский государственный университет им. П. Стучки