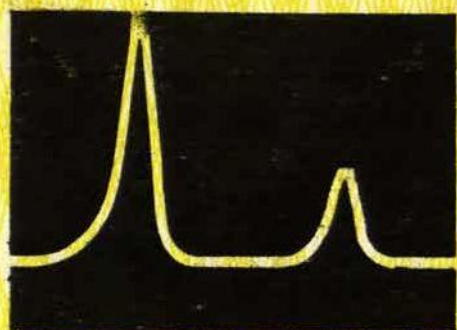




ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела
ЛГУ им. Петра Стучки

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Межведомственный сборник научных трудов

Под общей редакцией В.Я.Фрицберга



Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1979

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ. Межвед. сб. научн. трудов. - Рига: Латв. ун-т им. Петра Стучки, 1979. - 184 с. с ил.

В сборнике, кроме двух обзорных статей, которые посвящены исследованию фазовых переходов методами рассеяния мессбауэровского излучения и генерации второй гармоники, представлены главным образом оригинальные экспериментальные работы, выполненные в Отделении физики сегнетоэлектриков НИИ физики твердого тела ЛГУ им. П. Стучки. Публикуются результаты, полученные при изучении широкого круга вопросов, из областей рентгеноструктурного анализа твердых растворов, электрооптических явлений и электропроводности в прозрачной сегнетокерамике типа ПТСЛ, фазового анализа твердых растворов цирконата-титаната свинца, определения характеристических температур Дебая, а также усовершенствования методов СВЧ диэлектрических измерений. Основным объектом исследований являются сегнетоэлектрики со структурой типа перовскита.

Материал сборника предназначен для специалистов, работающих в области физических исследований и использования сегнетоэлектриков, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физики твердого тела.

Табл. 7, иллюстр. 46, библиогр. 292 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
ЛГУ им. П. Стучки от 30 ноября 1979 года

Ф 20403-133у Рез.79.1704060000
М 812(II)-79

© Латвийский
государственный
университет
им. П. Стучки, 1979

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТОДОМ РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ МЕССБАУЭРОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Э.В.Золотоябко, Е.М.Иолин
Институт физики АН Латвийской ССР

(Обзор)

Рассмотрены вопросы, связанные с динамикой кристаллической решетки вблизи температуры фазовых переходов.

Для исследования фазовых переходов применяется метод рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения, имеющий ряд преимуществ по сравнению с другими физическими методиками. Результаты измерений на монокристаллах титаната бария, ниобата бария, стронция и других объектах свидетельствуют о более сложном характере предпереходных явлений в этих системах, чем обычно предполагается. Главными достоинствами метода рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения являются уникальное энергетическое разрешение (порядка 10^{-5} эВ) и практически неограниченный круг пригодных для исследования объектов.

В в е д е н и е

Вопросы, связанные с динамикой кристаллической решетки вблизи температуры фазовых переходов T_c , занимают в настоящее время одно из центральных мест в физике конденсированного состояния. Аномалии дисперсионных зависимостей фононных ветвей и характеристики релаксационных процессов в окрестности T_c интенсивно исследуются с помощью неупругого рассеяния нейтронов, рентгеновских лучей, ЭПР, ЯМР, рассеяния света и других физических методов. Наиболее прямую информацию о динамике решетки в критической области дают эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов, однако эта методика требует дорогостоящего уникального оборудования и позволяет достигнуть энергетического разрешения порядка 10^{-5} эВ (в пересчете на частоту это составляет примерно 2500 МГц),

что в ряде случаев оказывается недостаточным. В качестве примера можно указать на трудности исследования таких низкочастотных особенностей спектра возбуждений кристаллов, как "мягкие" моды при температуре $T \rightarrow T_c$ и недавно обнаруженный в ряде объектов "центральный" пик [1].

Предложенная в [2] техника разделения упруго и неупруго рассеянных Γ -квантов при рэлеевском рассеянии мессбауэровского излучения (МИ) привлекает своей относительной простотой и высоким энергетическим разрешением.

Идея метода заключается в том, что резонансный поглотитель, поставленный на пути рассеянных Γ -квантов, будет интенсивно задерживать те из них, которые отразились от кристалла упруго. Таким образом, появляется возможность весьма точного разделения по энергии (в пределах ширины Γ линии МИ, $\Gamma \approx 10^{-8}$ эВ) частиц, испытавших упругое рассеяние и отдавших (получивших) часть энергии на возбуждение колебаний решетки.

Вследствие уникальной монохроматичности используемого МИ рассеянный пучок несет информацию о спектре возбуждений системы (особенно о его низкочастотной части). Возможность выделения такого рода данных с помощью резонансного поглотителя (путем проведения энергетического анализа дифрагированного излучения) является качественным отличием дифракции МИ от рентгенографии.

Первые эксперименты в этой области носили в основном демонстрационный характер. Сюда относятся работы по изучению возможностей разделения упругого и неупругого рассеяния в произвольной точке зоны Бриллюэна [3], температурному поведению фактора Дебая - Валлера [4,5], исследованию вклада в неупругое рассеяние многофононных процессов [6] и др. Эти эксперименты показали работоспособность методики при решении различных задач физики твердого тела. Кроме того, выяснилось, что в некоторых случаях дифракция МИ дает новые результаты, которые трудно получить другими методами (напр., при исследовании механизма фазового перехода в SrTiO_3 [7,8]). Сейчас складывается положение, когда рэлеевское рассеяние

МИ становится рабочим инструментом исследования, дополняющим такие традиционные методики, как неупругое рассеяние нейтронов и рентгенография.

На наш взгляд, наибольшие перспективы имеются при использовании рэлеевского рассеяния МИ в ситуациях, когда определяющими являются процессы с малыми передачами энергии, например, вблизи точек фазовых переходов. В этих случаях наиболее ярко может проявиться уникальное энергетическое разрешение метода. Другим важнейшим достоинством методики является то, что в образец не нужно вводить примесные мессбауэровские атомы, поскольку рассматриваемое рассеяние происходит на электронах (как в рентгенографии). Известно, что примеси даже при малой концентрации сильно влияют на динамику кристалла - матрицы вблизи T_c .

Дифракция мессбауэровского излучения на электронной системе монокристалла

Новое направление исследований, связанное с эффектом Мессбауэра, т.е. дифракция МИ на кристаллах, получило развитие в начале 60-х годов в основном благодаря работам Муна, Блэка и их сотрудников по бирмингемской группе [9,10].

Сама возможность наблюдения дифракции обусловлена тем, что длины волн γ -квантов, испускаемых наиболее распространенными источниками ^{57}Co и ^{119}Sn ($\lambda = 0,86 \text{ \AA}$ и $\lambda = 0,52 \text{ \AA}$ соответственно) лежат в мягком рентгеновском диапазоне и сравнимы с характерными значениями межплоскостных расстояний монокристаллов. Если в узлах кристаллической решетки находятся подходящие мессбауэровские ядра, дифрагированный пучок будет формироваться за счет двух процессов - ядерного резонансного рассеяния и рэлеевского рассеяния на электронах. В случае, когда в кристалле нет мессбауэровских ядер и когерентное рассеяние МИ происходит только на электронах, может показаться, что никаких новых данных по сравнению с рентгенографическими получить нельзя. Однако вследствие

уникальной монохроматичности МИ дифрагированный пучок, промодулированный частотами возбуждений системы, несет информацию об их спектре. Для выделения этой информации можно действовать различными способами. Наиболее просто методически осуществляется разделение γ -квантов, испытавших упругое рассеяние и отдавших (или получивших) часть энергии на возбуждение колебаний решетки. Отметим, что решение этой задачи в рентгенографии (определение фактора Дебая - Валлера) всегда содержит систематическую погрешность, связанную с "плохим" (порядка 0,1 эВ) энергетическим разрешением данной методики, а также с тем обстоятельством, что и упругое, и тепловое диффузное рассеяние имеют пик вблизи узла обратной решетки. В то же время разделение по энергии когерентного упругого и теплового диффузного рассеяния при дифракции МИ можно проводить с точностью до ширины Γ линии МИ. Для изотопа Fe^{57} $\Gamma \approx 10^{-8}$ эВ. Энергетический анализ теплового диффузного рассеяния может быть проведен и с помощью техники неупругого рассеяния нейтронов. Однако и в этом случае разрешение порядка 10^{-5} эВ намного ниже того, что получается при дифракции МИ.

Первые эксперименты по методу разделения были выполнены С. Коннором и соавторами [2,4] следующим образом. На пути дифрагированного пучка γ -квантов ставился мессбауэровский резонансный поглотитель. Проводилось два измерения интенсивности γ -квантов, дифрагированных на угол 2θ , когда соответствующие ядерные уровни Fe^{57} в источнике МИ и поглотителе находились не в резонансе $I_{\infty}(2\theta)$ и не в резонансе $I_R(2\theta)$. Если ядра в источнике и поглотителе "настроены" в резонанс, то γ -кванты, испытавшие упругое рассеяние, будут сильно поглощаться в мессбауэровском фильтре. Неупругое рассеяние на кристалле с передачей крайне малой энергии порядка $\Gamma \approx 10^{-8}$ эВ уже выводит такой γ -квант из условия резонанса и тем самым резко уменьшает вероятность его поглощения. Нетрудно показать, что из двух упомянутых измерений интенсивностей рассеяния доли упругого f_{el} и неупругого f_{in} рассеяния определяются следующими выражениями [5]

$$f_{el} = \frac{I_{\infty}(2\theta) - I_p(2\theta)}{I_0} \quad (1)$$

$$f_{in} = I_{\infty}(2\theta) - f_{el} \quad (2)$$

где величина $I_0 = \frac{I_{\infty}(0) - I_p(0)}{I_{\infty}(0)} \quad (3)$

является характеристикой выбранной комбинации источник - поглотитель и может быть в принципе измерена с достаточной точностью на прямом пучке без монокристалла. Таким образом по сравнению с методикой рентгенографии дифракционная Мессбауэровская методика характеризуется наличием дополнительной возможности, связанной с анализом по энергии рассеянного пучка с помощью резонансного поглотителя. Этот анализ благодаря уникальной чувствительности эффекта Мессбауэра позволяет "замечать" неупругие процессы рассеяния с передачей энергии порядка 10^{-8} эВ.

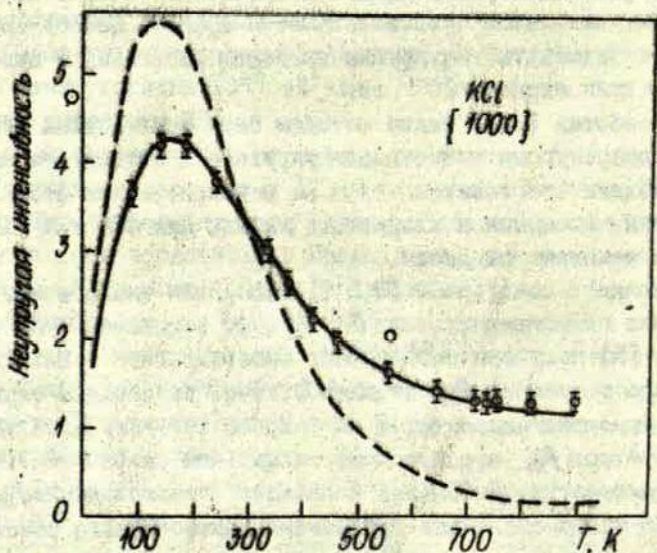
В работах [2,4] таким методом были исследованы угловые и температурные зависимости упругого и неупругого рассеяния вблизи брэгговских углов на монокристаллах фтористого лития, алюминия и хлористого калия. Для KCl и Al определена температура Дебая.

Мерлин с соавторами [3,5,6] выполнили аналогичные исследования на монокристаллах Si, Al, KCl, сплава Zr-Nb (20%). В работе [5] получены зависимости интенсивности теплового диффузного рассеяния f_{in} от $\sin\theta/\lambda$, т.е. от порядка отражения для монокристаллов Si и Al. Кроме того, изучался температурный ход f_{in} в районе рефлексов (444) и (555) Si. (Интервал температур 80-600 К.) Оказалось, что поведение f_{in} полностью можно объяснить процессами однофононного рассеяния, видимо, вследствие достаточно высокой температуры Дебая ($\theta_{Si} = 543$ К.).

Поскольку вклад многофононных процессов возрастает с увеличением температуры образца T , при меньших температурах Дебая и на больших порядках отражения было проведено ис-

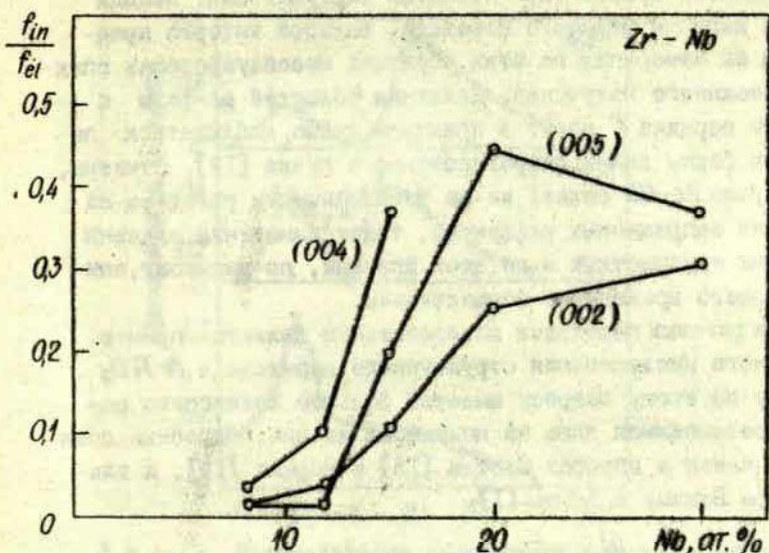
следование с помощью дифракции ММ монокристалла KCl в интервале температур 80-900 К [6] ($\theta_{KCl} = 230$ К, рефлексы $\{800\}$ и $\{1000\}$). Показано, что наблюдаемая в KCl температурная зависимость диффузного рассеяния в высоких порядках отражения не может быть объяснена только однофононным рассеянием. Учет многофононных процессов приводит к согласию между экспериментальными и расчетными данными (см. рис. 1).

В работах [3, 11], посвященных изучению сплава $Zr-Nb$ впервые была продемонстрирована возможность разделения упругого и неупругого рассеяния не в центре зоны Бриллюэна, а в любой точке обратного пространства. При высоких температурах этот сплав является гранецентрированным (г.ц.к.) твердым раствором. После закалки г.ц.к. структура в среднем по кристаллу сохраняется, но имеет заметную склонность



Р и с. 1. Интенсивность неупругого рассеяния на монокристалле KCl .

○ Пунктирная кривая соответствует расчетной интенсивности однофононного рассеяния [6].



Р и с. 2. Отношение неупругого рассеяния к упругому f_{in}/f_{el} для различных ω -рефлексов сплава Zr-Nb [11].

к образованию так называемой ω -фазы, обладающей гексагональной симметрией. Размеры областей метастабильной ω -фазы сильно зависят от концентрации Nb. Мессбауэровское исследование (вместе с рентгенодифракционным) образцов с различными концентрациями Nb (от 8 до 30%) показало, что при концентрациях более 15% происходит заметное диффузное рассеяние в точках обратной решетки, соответствующих ω -фазе. (Отношения неупругого рассеяния к упругому для различных ω -рефлексов представлено на рис.2.) На этом основании авторы [3,11] предлагают рассматривать метастабильную ω -фазу как результат зависящих от времени флуктуационных переходов г.ц.к. в ω -области; их размеры и временные характеристики сильно зависят от состава образца. Экспериментально установлено, что при концентрациях Nb 15% и менее области ω -фазы имеют большие размеры (порядка 100 Å) и живут долго, причем в виде кристаллитов. При более высоких concentra-

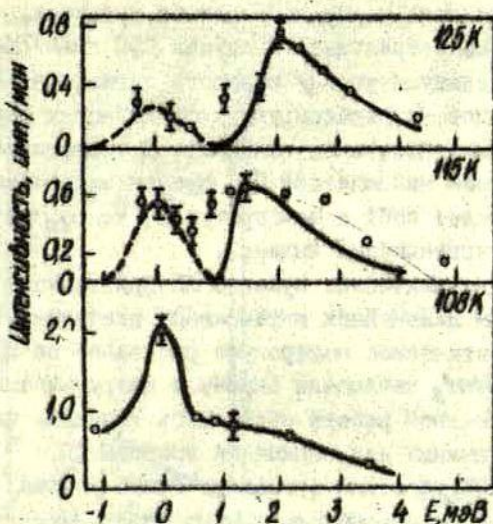
циях ω -домены практически являются виртуальными. Исходя из такой картины фазового перехода, большой интерес представляли бы измерения на этих образцах мессбауэровских спектров рассеянного излучения. Движения областей ω -фазы с частотами порядка Γ могут в принципе прямо наблюдаться по изменению формы линии дифрагированного пучка [12]. Отметим, что в случае $Zr-Nb$ сплава из-за необходимости работать на фактически запрещенных рефлексах, такие измерения связаны с большими трудностями и по этой причине, по-видимому, они до настоящего времени не осуществлены.

Для фазовых переходов показательным является пример комплексного исследования структурного перехода в $SrTiO_3$. Поскольку по этому вопросу имеется большое количество работ, мы остановимся лишь на некоторых из них. Подробные ссылки можно найти в обзорах Скотта [13] и Ширане [14], а также в книге Влинца и Жемша [1].

Исследование структурных фазовых переходов в $SrTiO_3$ и $KMnF_3$

При структурном фазовом переходе (СФП) II рода в $SrTiO_3$ ($T_c \approx 105$ К) происходит изменение симметрии кристаллической решетки (кубическая-тетрагональная). В работе Уноки и Сакудо [15] была предложена модель СФП для этого кристалла. При $T > T_c$ отсутствует дальний порядок в поворотах октаэдров TiO_6 вокруг оси C_4 и переход является следствием неустойчивости фононной моды в $R = (1/2, 1/2, 1/2)$ - точке зоны Бриллюэна. В тетрагональной фазе ($T < T_c$) кислородные октаэдры повернуты друг относительно друга на небольшой угол $\pm \varphi$ ($\varphi \approx 1,4^\circ$ при $T = 78$ К); появляется дальний порядок и вследствие удвоения постоянных решетки неустойчивая мода смещается в центр зоны.

Однако дальнейшие исследования показали, что динамика критических явлений $SrTiO_3$ носит более сложный характер. В экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов [16],



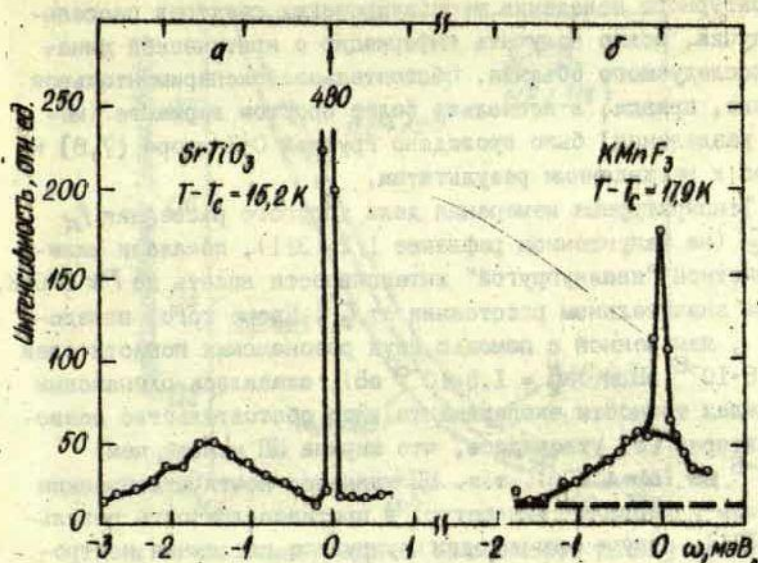
Р и с. 3. Распределение рассеянных нейтронов по энергии в R -точке для кристалла $SrTiO_3$ при трех различных температурах [16].

помимо дублета, связанного с рождением и поглощением фононов мягкой моды Γ_{2g} , в спектре рассеяния наблюдался также квазиупругий "центральный пик" (ЦП) при переданной энергии $\omega = 0$ (рис.3). При $T \rightarrow T_c$ ЦП начинает доминировать в спектре рассеяния. Для объяснения этого эффекта рядом авторов (см., напр., [17]) было предположено, что механизм ЦП аналогичен явлению критической опалесценции [18]. Как известно, рассеяние света в жидкости происходит на флуктуациях плотности, которые можно разделить на флуктуации давления и энтропии. Флуктуации давления ответственны за образование дублета мандельштама — бриллюэна, а флуктуации энтропии, которые рассеиваются по закону теплопроводности, дают несмещенную рэлеевскую компоненту в спектре рассеяния. При приближении к критической точке происходит усиление и замедление длинноволновых флуктуаций параметра порядка, т.е.

плотности, вследствие чего центральная линия сужается, а интенсивность ее резко возрастает. В случае СФП в $SrTiO_3$ параметром порядка является угол φ поворота октаэдров TiO_6 . При рассеянии нейтронов на релаксирующих флуктуациях параметра порядка, как было показано, например, в теоретических работах [17,19], должен наблюдаться ЦП, причем энергетическая ширина его Γ_{cp} ведет себя с температурой, как $\Gamma_{cp} \sim \epsilon^{\beta}$, $\epsilon = (T - T_c) / T_c$; β - критический индекс).

Предсказанное динамическое сужение ЦП при подходе к СФП явилось предметом дальнейших интенсивных экспериментальных исследований. Критическое нейтронное рассеяние на ЦП в $SrTiO_3$, а также в $KMnF_3$ наблюдали Ширане с сотрудниками [20]. В этой обстоятельной работе обращалось внимание на несколько моментов, важных для понимания природы ФП.

Линии ЦП в обоих образцах оказались очень узкими и хорошо отделенными от пиков, обусловленных рассеянием на мягкой моде даже на большом расстоянии от T_c ($\Delta T = T - T_c \approx 15-20$ К, см. рис. 4, а и б). Очень важно, что узкий ЦП был обнаружен в $KMnF_3$, где мягкая мода является сильно передемпфированной уже при $T - T_c \approx 40$ К. В некоторых работах (см. [1]) рассматривался именно такой механизм создания ЦП. Наблюдение узкой центральной компоненты в $KMnF_3$, "сидящей" на широком максимуме (также при $\omega = 0$), обусловленном рассеянием на передемпфированной мягкой моде позволило утверждать, что по крайней мере в некоторых материалах ЦП обусловлен иными, не связанными с передемпфированностью причинами. Самым важным результатом работы, по-видимому, явилось то, что не было обнаружено температурных изменений Γ_{cp} . И в $SrTiO_3$ и в $KMnF_3$ Γ_{cp} определялась энергетическим разрешением установки, составляющим $2 \cdot 10^{-5}$ эВ или в пересчете на частоту возбуждений $4,8 \cdot 10^9$ Гц. Для дальнейшего прогресса в этой области необходимо было использовать аппаратуру, обладающую более высоким разрешением по энергии. Такие измерения были проведены [21] методом неупругого рассеяния нейтронов на спектрометре обратного рассеяния, обладающего очень высоким разрешением по энергии. Авторы [21] сообщили, что им удалось

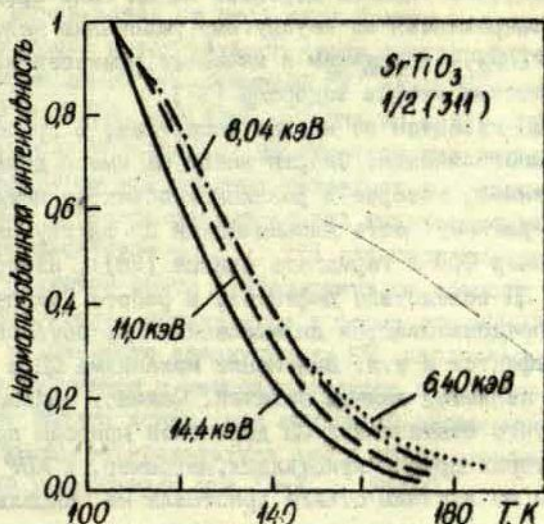


Р и с. 4. Центральный пик [20] в SrTiO_3 (а) и KMnF_3 (б).

обнаружить уменьшение $\Gamma_{\text{ср}}$ при приближении к температуре T_c СФП. Эти данные, однако, находились на пределе разрешения установки [21], хотя и согласовывались качественно с результатами косвенных измерений $\Gamma_{\text{ср}}$, которые методом ЭПР выполнили Мюллер с сотрудниками [22]. В обычных условиях исследовать фоновый спектр с помощью рассеяния мессбауэровского излучения невозможно, так как ширина фоновых линий во много раз больше Γ , т.е. естественной ширины мессбауэровской линии. В случае ЦП интересующие нас возбуждения сосредоточены в весьма узкой полосе частот $\Gamma_{\text{ср}}$ и поэтому нам показалось естественным исследовать ЦП, в частности, в SrTiO_3 , с помощью рассеяния МИ. Теоретически это было предложено нами в работе [23], где показано, что ЦП в спектре возбуждений кристалла вблизи T_c будет проявляться и в спектре

рассеянного на кристалле МИ. Другими словами, при изучении температурного поведения мессбауэровских спектров рассеянного пучка, можно получать информацию о критической динамике исследуемого объекта. Обстоятельное экспериментальное изучение, правда, в несколько более простом варианте (методом разделения) было проведено группой О'Коннора [7,8] и привело к неожиданным результатам.

Температурные измерения доли упругого рассеяния f_{el} выше T_c (на запрещенном рефлексе $I/2$ (311)), показали наличие заметной "квазиупругой" интенсивности вплоть до $T \approx 170$ K, т.е. на значительном расстоянии от T_c . Кроме того, поведение f_{el} , измеренной с помощью двух резонансных поглотителей ($T_1 = 8 \cdot 10^{-8}$ эВ и $T_2 = 1,5 \cdot 10^{-8}$ эВ), оказалось одинаковым в пределах точности эксперимента. Это обстоятельство позволило авторам [8] утверждать, что ширина ЦП меньше, чем $1,5 \cdot 10^{-8}$ эВ ($\omega \approx 4$ МГц), т.е. ЦП является почти статическим в широком интервале температур, в противоположность результатам [21], полученным методом неупругого рассеяния нейтронов. В связи с этим авторы работы [21] повторили свои нейтронные измерения на установке с еще более высоким разрешением [24] и пришли к выводу, что ЦП в $SrTiC_2$ действительно практически статический и что прежние результаты [21] ошибочны. Наличие медленно спадающего с температурой "хвоста" f_{el} в экспериментах [7,8] приводило к выводу, что некоторая часть кристалла становится тетрагональной выше T_c , и, поскольку используемые мягкие γ -кванты Co^{57} ($E_\gamma = 14,4$ кэВ) сильно поглощаются в образце, области низкотемпературной фазы должны находиться исключительно вблизи его поверхности. (Аналогичное поведение наблюдалось и в $KMnF_3$ [25].) Для проверки этого предположения группа О'Коннора провела дополнительные измерения температурных зависимостей интенсивностей рассеяния рентгеновского излучения с энергиями 6,4; 8,04; 11,0 и 14,4 кэВ, проникающего на различную глубину кристалла. Из рис.5 ясно видно, что с увеличением энергии пучка (соответствующей большей глубине проникновения) интенсивность рассеяния падает более быстро с ростом $(T - T_c)$.



Р и с. 5. Температурные зависимости доли упругого рассеяния при различных энергиях падающего пучка [8].

Аналогичные результаты получены и в случае, когда глубина проникновения при фиксированной энергии рентгеновских лучей варьировалась за счет изменения порядка отражения. Разница между нейтронными результатами (быстро спадающая с увеличением $(T - T_c)$ интенсивность "квазиупругого" рассеяния) и рентгеновскими, а также мессбауэровскими данными объясняется различием в коэффициентах поглощения этих видов излучения.

Таким образом, в работах группы О'Коннора были развиты совершенно новые представления о природе фазового перехода в $SrTiO_3$, заключающиеся в том, что почти статические зародыши новой фазы образуются далеко от T_c , вблизи дефектов в приповерхностном слое кристалла, и затем по мере приближения к СФП распространяются вглубь. Эти идеи, видимо, послужили толчком для создания теории "дефектного" механизма ЦП Гальпериным и Варма [26].

Впоследствии влияние дефектов на ЦП было продемонстрировано в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов на кристалле $SrTiO_3$, содержащем в качестве примесей контролируемые количества атомов водорода [27].

Хотя ЦП известен во многих веществах, о природе его пока нет единого мнения. Скорее всего мы имеем дело со сложным явлением, которое в различных объектах может проявляться по-разному: есть динамический ЦП флуктуационной природы (пример СЦП в германате свинца [28]), известен статический ЦП вследствие дефектов; в работе Гальперина и Варма [26] предсказывается динамический ЦП, обусловленный движением дефектов и т.д. Выяснение механизма ЦП в конкретном образце является важной задачей. Сейчас, видимо, можно утверждать, что статический ЦП дефектной природы преобладает и в некоторых других кристаллах, например, в *KOP* [29]. Эксперименты по влиянию отжига кристалла на мандельштам-бриллюэновское и ралеевское рассеяние света продемонстрировали сильную зависимость величины ЦП от режима термообработки образца [30].

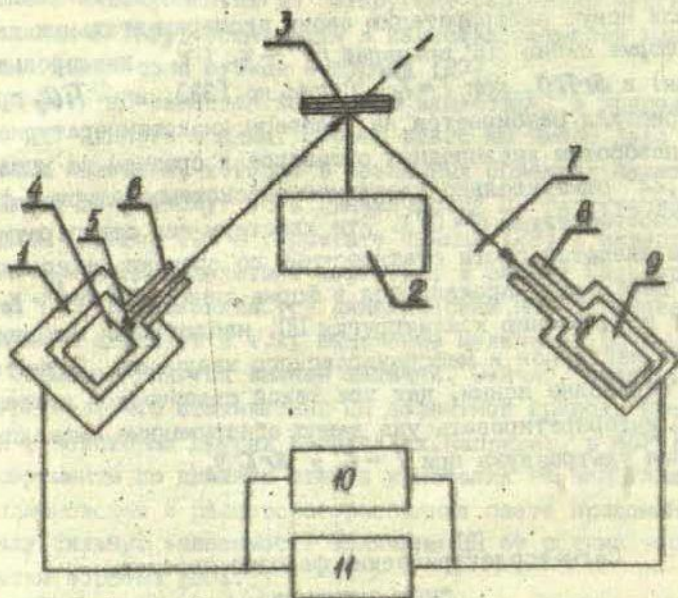
Что касается $SrTiO_3$, то вопрос, по-видимому, окончательно не решен. Совсем недавно Каули и Ширани [31] снова провели измерения ЦП в этом образце при помощи неупругого рассеяния нейтронов и попытались при некоторой модификации измерений определить вклад приповерхностного слоя кристалла. Результат получился отрицательным: оказалось, что для исследованного образца $SrTiO_3$ ЦП образуется при рассеянии нейтронов во всем объеме. Это не значит, конечно, что экспериментальные данные по мессбауэровскому рассеянию ошибочны, так как в нейтронных измерениях "работает" объем образца, а в мессбауэровских - приповерхностный слой. Шнейдер и Стол [32] изучали СЦП с помощью численных расчетов по методу молекулярной динамики. Они нашли, что при $T \approx T_c$ в системе образуются кластеры низкотемпературной фазы довольно большого размера. Движение атомов состоит в данной ситуации из двух компонент: быстрых, квазигармонических колебаний внутри кластеров и медленного движения кластеров

в целом. Основываясь на этой идее Мюллер с сотрудниками [33] дали новую интерпретацию своих экспериментальных данных по форме линии ЭПР примесей $Fe^{3+}-V_O$ (V_O - кислородная вакансия) в $SrTiO_3$ при $T \approx T_c$. Согласно [33], в $SrTiO_3$ при $T > T_c$ кристалл разбивается на кластеры низкотемпературной фазы с поворотом кислородных октаэдров в среднем на угол $\theta = \pm 0,22^\circ$ относительно идеальной высокотемпературной фазы (ей соответствует $\theta = 0^\circ$). Эти кластеры низкотемпературной фазы являются почти статическими по времени (закрепленными на дефектах), проявляются в форме линии ЭПР $Fe^{3+}-V_O$, приводят к появлению квазиупругих ЛП, наблюдаемых методом рассеяния нейтронов и массбауэровского излучения. Остается, однако, не вполне ясным, как при такой статической картине ЛП можно интерпретировать уже давно обнаруженные аномалии поглощения ультразвука при $T \rightarrow T_c$ в $SrTiO_3$.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы "типа смещения"

В этом разделе мы изложим в основном наши результаты изучения динамики решетки в окрестности T_c в монокристаллах титаната бария и ниобата бария стронция. Основное внимание будет уделено впервые обнаруженному эффекту уширения линии МИ при релеевском рассеянии на этих образцах.

Эксперимент. Измерения проводились следующим образом. (Подробное описание нашего массбауэровского дифрактометра имеется в [34].) γ -кванты от источника Co^{57} в Cr (активность 250 mCi) дифрагируют на монокристалле (см. рис. 6). Рассеянный пучок, модулированный частотами возбуждений кристалла, исследуется по энергии с помощью резонансного поглотителя. Нами изучался образец $Ba_x Sr_{1-x} Nb_2 O_6$ (SBN) с $x = 0,54$. Кристалл оптически прозрачный, неокрашенный, в виде пластинки размером $11 \times 18 \times 3$ мм. Постоянные решетки при комнатной температуре $a = b = 12,475$ Å, $c = 3,945$ Å. Монокристалл



Р и с. 6. Принципиальная схема мессбауэровского дифрактометра.

1 - защита источника; 2 - гониометр ГУР-3; 3 - кристалл; 4 - электромагнитный вибратор; 5 - радиоактивный источник; 6, 8 - коллиматоры; 7 - резонансный поглотитель; 9 - детектор; 10 - пульт мессбауэровского спектрометра ЯГРС-4; 11 - анализатор импульсов ПТА-512М.

BaTiO_3 имел вид пластинки $8 \times 5 \times 0,2$ мм желтоватого оттенка. Постоянные решетки $a = b = 3,992 \text{ \AA}$, $c = 4,035 \text{ \AA}$ (также при комнатной температуре). Разделение по энергии упруго и неупруго рассеянных γ -квантов осуществлялось с помощью так называемого "черного" резонансного поглотителя (ширина линии на половине высоты составляет $11 \cdot 10^{-8} \text{ эВ}$). При каждой фиксированной температуре, поддерживаемой с точностью не хуже $\pm 0,1^\circ \text{ C}$, измерялись четыре интенсивности $I_{\alpha\beta}$ дифрагированного пучка в брегговском максимуме (рефлекс (410) для

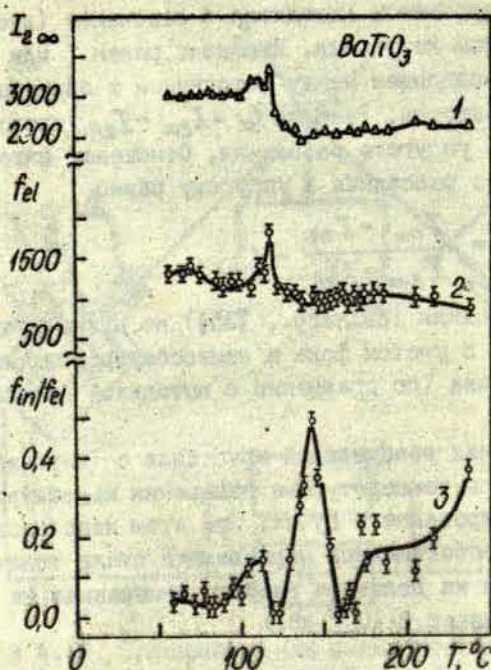
3BN и (002) для $BaTiO_3$). Значение $\beta = R$ ($\beta = \infty$) соответствует тому, что поглотитель находится в резонансе (вне резонанса) с источником излучения. Индекс α равен 1 или 2, если поглотитель расположен между источником и образцом или образцом и детектором. Разница $f_{el} = I_{2\alpha} - I_{2R}$ пропорциональна доле чистого упругого рассеяния. Отношение интенсивностей неупругого рассеяния к упругому равно

$$f_{in} / f_{el} = \frac{I_{1\infty} - I_{1R}}{I_{2\infty} - I_{2R}} - 1 \quad (4)$$

В этом варианте методики (см. напр., [35]) не нужно вводить поправки, связанные с учетом фона и немессбауэровских компонент падающего пучка (по сравнению с методикой обработки по формулам (1-3)).

Для исследования возбуждений кристалла с энергией порядка Γ проводились температурные измерения мессбауэровских спектров дифрагированного пучка. При этом использовался поглотитель из необогащенной нержавеющей стали толщиной 30 мк. (Ширина линии на половине высоты, измеренная на прямом пучке, составляет $2 \cdot 10^{-8}$ эВ.)

Титанат бария. На рис. 7 приводятся температурные зависимости интенсивностей рассеяния на монокристалле $BaTiO_3$, снятые в режиме охлаждения образца. (До измерения кристалл отжигался 48 часов при $T = 250^\circ \text{C}$.) Характерные черты полной интенсивности рассеяния $I_{2\infty}$ и доли упругого рассеяния f_{el} определяются в основном изменением экстинкции кристалла и фактором Дебая - Валлера. При подходе к T_c сверху происходит перестройка мозаичной структуры образца [36] (уменьшение размеров блоков мозаики) и как следствие наблюдаются скачки величин $I_{2\infty}$ и f_{el} . Особенно интересное поведение обнаруживает температурная зависимость интегральной доли неупругого рассеяния $MI f_{in}$. На кривой f_{in} / f_{el} справа и слева от $T_c = 120^\circ \text{C}$ имеются максимумы при $T \approx 150^\circ \text{C}$ и $T \approx 105^\circ \text{C}$. Сходные результаты (наличие двух максимумов) получены и в режиме нагрева образца, а также на другом монокристалле $BaTiO_3$ толщиной 0,5 мм.



Р и с. 7. Интенсивности (в отн.ед.) рассеяния МИ в монокристалле BaTiO_3 . Режим охлаждения.

1 - полная интенсивность $I_{2\infty}$; 2 - доля упругого рассеяния f_{el} ; 3 - отношение f_{in}/f_{el} .

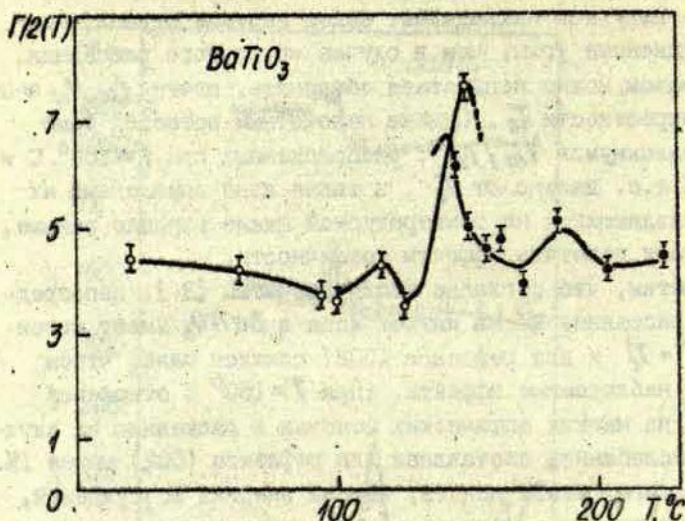
Наблюдаемые нами максимумы f_{in}/f_{el} во всех измерениях сдвинуты по температуре примерно на $20^\circ\text{--}30^\circ$ от T_c и имеют большую величину. Кроме того, f_{in}/f_{el} уменьшается в окрестности T_c , причем это уменьшение нельзя полностью объяснить только увеличением f_{el} за счет изменения мозаичности.

Увеличение мозаичности вблизи T_c может имитировать возрастание доли упругого рассеяния безотносительно к спектру возбуждений образца. Действительно, изменение мозаичности кристалла должно сильнее влиять на величину f_{el} , чем на f_{in} , поскольку при упругом рассеянии закон сохранения

энергии - импульса накладывает более жесткие ограничения на дифракционные углы, чем в случае неупругого рассеяния. Таким образом, можно попытаться объяснить, почему $f_{in}/f_{el} \approx 0$ в малой окрестности T_c . Однако непонятным остается само наличие максимумов f_{in}/f_{el} , расположенных при $T \approx 150^\circ \text{C}$ и $T \approx 105^\circ \text{C}$, т.е. далеко от T_c , а также явно выраженный их спад, проявляющийся на температурной шкале гораздо раньше, чем начинают работать эффекты мозаичности.

Заметим, что согласно нашим расчетам [3.], непосредственное рассеяние МИ на мягкой моде в BaTiO_3 имеет максимум при $T = T_c$ и для рефлекса (002) слишком мало, чтобы объяснить наблюдаемые эффекты. (При $T = 150^\circ \text{C}$ отношение рассеяния на мягких оптических фононах к рассеянию на акустических колебаниях составляет для рефлекса (002) менее 1%.)

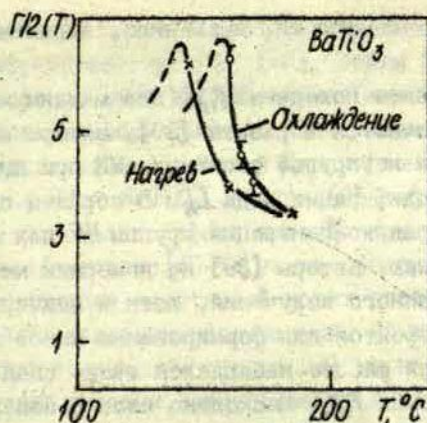
Для того, чтобы понять, какова энергия возбуждений, ответственных за возникновение пиков неупругого рассеяния, мы провели дополнительные температурные исследования мессбауэровских спектров дифрагированного пучка. Чтобы сократить время измерений, все спектры снимались в режиме с постоянной скоростью. На рис. 8 приводится температурная зависимость полуширины $\Gamma/2(T)$ линии рассеянного МИ. ($\Gamma/2$ определялась с помощью обработки на ЭВМ методом наименьших квадратов.) На кривой $\Gamma/2 T$ наблюдается явный максимум в районе $T \approx 150^\circ \text{C}$, который совпадает по температуре с ранее обнаруженным пиком неупругого рассеяния. (Детальные измерения $\Gamma/2$ в районе $T \approx 105^\circ \text{C}$ пока не проводились.) Найденное уширение линии МИ обусловлено модуляцией рассеянного пучка частотами медленных движений в кристалле. Такое явление, известное в случае жидкостей, впервые обнаружено нами при рассеянии на монокристалле [38] и представляет несомненный интерес. Крайне малые передаваемые энергии ($\sim 10^{-8}$ эВ) свидетельствуют о том, что наблюдаемые эффекты вряд ли могут быть объяснены непосредственным рассеянием на мягкой моде или на системе взаимодействующих мягкой оптической и акустической мод. Полученные результаты указывают на существование в BaTiO_3 медленных внутренних движений с частотами порядка 10 МГц. Наиболее вероятно, что наблюдаемое уширение



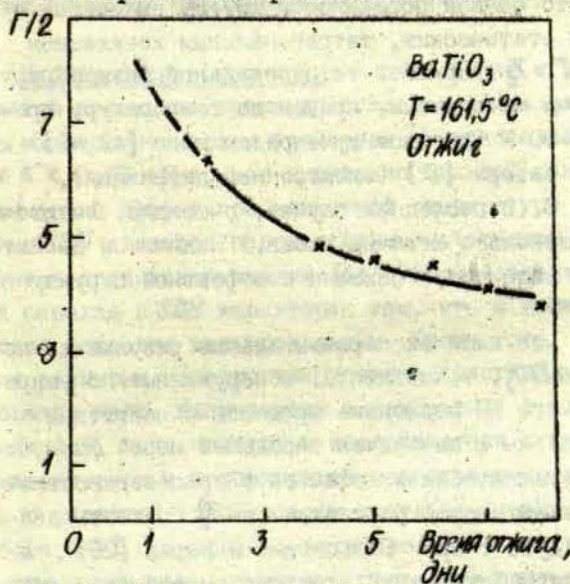
Р и с. 8. Температурная зависимость полуширины мессбауэровской линии $\Gamma/2(T)$ (в отн.ед.) рассеянного пучка. Открытые символы - нагрев, заполненные символы - охлаждение.

линии рассеянного МИ и как следствие увеличение f_{in} связаны с движениями дефектов в приповерхностном слое BaTiO_3 толщиной порядка 10 нм, так как только туда и проникает излучение. Сами дефекты при разумных концентрациях рассеивают слабо, но не слишком далеко от T_c они могут заметно влиять на динамику решетки [26], образование и распад зародышей новой фазы, что и может наблюдаться в дифракции МИ [8].

В поддержку дефектного механизма свидетельствует наблюдаемая зависимость f_{in} от предыстории образца (режима термообработки). Гистерезисные явления обнаружены нами и в измерениях ширины линии. Из рис.9 видно, что максимум $\Gamma/2(T)$ полученный при $T = 145^\circ \text{C}$ в режиме нагрева, смещается при охлаждении на $\sim 15^\circ \text{C}$ и наблюдается уже около $T = 160^\circ \text{C}$. Результаты дальнейших недельных измерений при $T = 161^\circ \text{C}$ (рис.10) наглядно демонстрируют медленное уменьшение со вре-



Р и с. 9. Иллюстрация гистерезисных явлений, проявляющихся в ширине линии рассеянного МИ.



Р и с. 10. Изменение ширины линии рассеянного МИ при длительном отжиге кристалла.

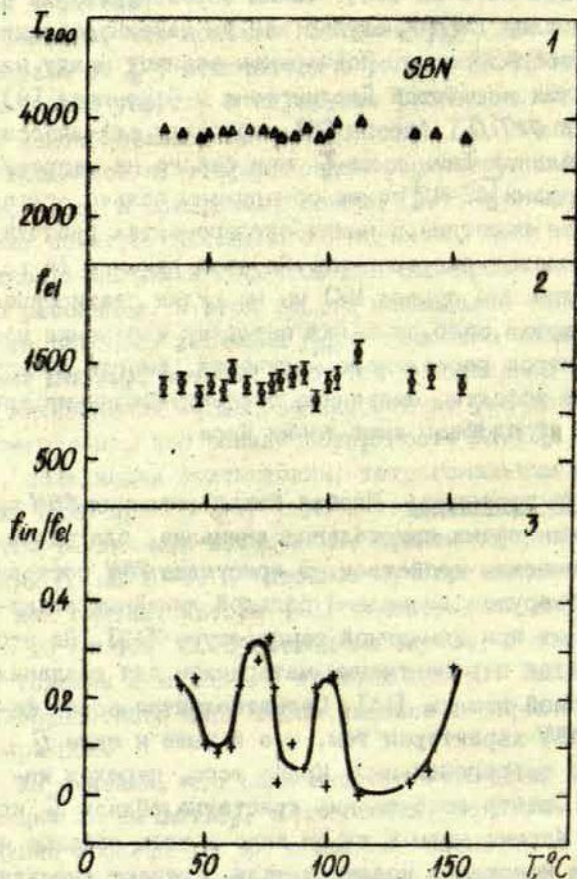
менем ширины линии рассеянного МИ, вызванное, вероятно, отжигом дефектов.

Заметим, что похожее поведение f_{in} (два максимума слева и справа от T_c) отмечается в работе [39], авторы которой разделяли упругое и неупругое рассеяние МИ при дифракции на монокристалле модификации льда I_h . В образец специально вводилась некоторая концентрация группы HF для создания дефектов. К сожалению, авторы [39] не измеряли мессбауэровские спектры рассеянного излучения, хотя и подчеркивают важность миграции дефектов для формирования пиков неупругого рассеяния. В этой работе наблюдался также спад со временем пикового значения f_{in} . Несколько слов о поверхностном слое $BaTiO_3$, который является в последнее время предметом интенсивных исследований. Сейчас уже довольно надежно установлено, что вблизи поверхности $BaTiO_3$ находится область, обладающая статическим, тетрагональным искажением решетки даже при $T > T_c$. Примесь тетрагональной фазы обнаруживается различными методиками, причем до температур, превышающих T_c на 10-30 К (двойное лучепреломление [40,41]) и даже, как считают авторы [42] (электронная дифракция), вплоть до $T \approx 400^\circ \text{C}$. (В последнем случае, очевидно, имеются ввиду толщины в несколько атомных слоев.) Наличие и свойства поверхностного слоя тесно связаны с дефектной структурой образцов.

Мы считаем, что наши экспериментальные результаты по дифракции МИ на $BaTiO_3$, в частности, обнаруженные по уширению линии рассеянного МИ медленные процессы с частотами порядка 10 МГц связаны с движением зародышей новой фазы, которые концентрируются вблизи дефектов в приповерхностном слое кристалла. На некотором расстоянии от T_c частоты движений дефектов (в духе теории Гальперина и Варма [26]), а вместе с ними частоты флуктуаций зародышей новой фазы становятся сравнимыми с шириной Γ линии МИ, вследствие чего происходит модуляция спектра рассеянного пучка приводящая к его значительному уширению. При $T \rightarrow T_c$ частоты флуктуаций уменьшаются (т.е. возникают заметные статические области

новой фазы) и не могут оказать большого влияния на форму спектра дифрагированного МИ [12]. Таким образом, дефекты в приповерхностном слое $BaTiO_3$ служат как бы катализаторами процесса зародышеобразования. Подчеркнем разницу между нашими исследованиями и работой Дарлингтона и О'Коннора [8] по дифракции МИ в $SrTiO_3$. Авторы [8] наблюдали статические области тетрагональной фазы выше T_c при работе на запрещенном рефлексе (авторами [40-42] также обнаружены только статистические искажения решетки). В наших экспериментах рабочий рефлекс (002) является разрешенным. По этой причине (и вследствие слабой коллимации пучков МИ) мы не видим статистических искажений решетки, зато, применив методику измерения мессбауэровских спектров рассеянного излучения, смогли обнаружить динамические эффекты, связанные с флуктуационными движениями областей новой фазы выше точки Кюри.

Ниобат бария стронция. Ниобат бария стронция SBN привлекает в последнее время пристальное внимание, благодаря своим электрооптическим свойствам. В кристалле SBN состава $0,25 < x < 0,75$ обнаружен аномально большой линейный электрооптический эффект при комнатной температуре [43]. По этой причине SBN является перспективным материалом для создания элементов оптической памяти [44]. Сегнетоэлектрический фазовый переход в SBN характерен тем, что и выше и ниже T_c кристалл остается тетрагональным. Кроме того, переход является размытым. Спектр возбуждений кристалла вблизи T_c исследовался мало. Мягкие моды в явном виде в этом образце не наблюдались, хотя некоторые исследователи отмечают аномалии в температурном и концентрационном поведении оптической ветви с частотой (при нулевом импульсе фонона) $\omega(0) = 85 \text{ см}^{-1}$. В работе [45] проводилось изучение SBN в районе фазового перехода с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Было обнаружено дополнительное квазиупругое рассеяние нейтронов, которое проявлялось в виде узкого центрального пика (при переданной энергии $\omega = 0$). Этот пик изучался также с помощью рэлеевского рассеяния света. Авторы [45] считают, что



Р и с. II. Температурные зависимости для **SBN**.

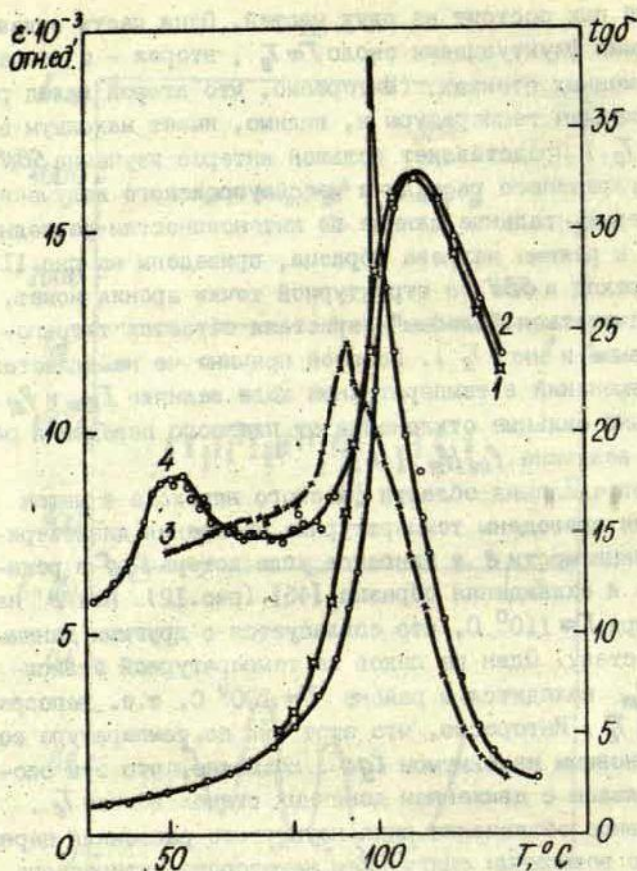
1 - полная интенсивность рассеяния I_{200} ; 2 - доля упругого рассеяния f_{el} ; 3 - отношение f_{in}/f_{el} .

центральный пик состоит из двух частей. Одна часть связана с фазовыми флуктуациями около $T \approx T_c$, вторая - с рассеянием на доменных стенках. (Интересно, что второй вклад растет с понижением температуры и, видимо, имеет максимум заметно ниже T_c .) Представляет большой интерес изучения *SBN* с помощью когерентного рассеяния мессбауэровского излучения.

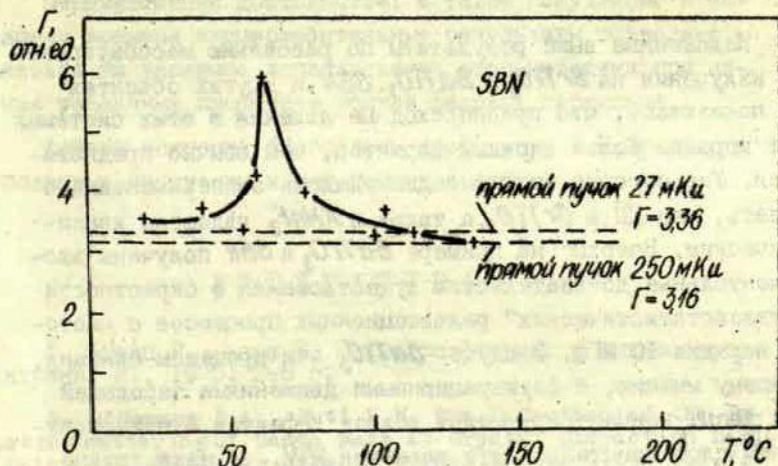
Экспериментальные данные по интенсивностям рассеяния, полученные в режиме нагрева образца, приведены на рис.11. Фазовый переход в *SBN* со структурной точки зрения может, вероятно, считаться "слабым" (кристалл остается тетрагональным и выше и ниже T_c). По этой причине не наблюдается заметных изменений в температурном ходе величин I_{200} и f_{el} . Зато довольно сильные отклонения от плавного поведения обнаруживает величина f_{in}/f_{el} [46].

Для определения области фазового перехода в нашем образце были проведены температурные измерения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла потерь $tg\delta$ в режимах нагрева и охлаждения образца [46] (рис.12). Пик ϵ наблюдается при $T \approx 110^\circ \text{C}$, что согласуется с другими данными по этому составу. Один из пиков на температурной зависимости f_{in}/f_{el} находится в районе $T = 100^\circ \text{C}$, т.е. непосредственно перед T_c . Интересно, что этот пик по температуре совпадает с основным максимумом $tg\delta$. Возможно, что эти особенности связаны с движением доменных стенок вблизи T_c . (Альтернативное объяснение пика неупругого рассеяния перед T_c связано с возможным смягчением некоторого оптического колебания. Однако последние исследования методом неупругого рассеяния нейтронов [45] заставляют считать эту возможность маловероятной. Кроме того, имеются теоретические предположения [47], в рамках которых фазовый переход в *SBN* вообще не связан с мягкой модой.)

Большой интерес представляет пик f_{in}/f_{el} в районе $T \approx 70^\circ \text{C}$, поскольку находится довольно далеко от перехода. Для получения дополнительной информации мы провели температурные измерения спектра рассеянного излучения. На рис.13 приводятся данные зависимости Γ от температуры. Обращает



Р и с. 12. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (кривые 1 и 2) и тангенса угла потерь $\text{tg}\delta$ (кривые 3 и 4) для SBN в режимах охлаждения и нагрева образца, соответственно.



Р и с. 13. Температурная зависимость ширины линии Γ дифрагированного пучка.

на себя внимание заметное уширение линии в районе $T = 65^\circ \text{C}$. Сравнение рис. II и 13 дает основание утверждать, что значительная доля пика неупругого рассеяния вблизи $T = 70^\circ \text{C}$ вызвана процессами с передачей энергии порядка $\Gamma \approx 10^{-8}$ эВ. Заметим, что на кривой $\text{tg} \delta(T)$ в режиме нагрева также имеется небольшой максимум примерно при $50-60^\circ \text{C}$. Не исключено, что наблюдаемые в интервале $50-70^\circ \text{C}$ аномалии температурных зависимостей f_{in}/f_{ex} , $\Gamma/2(T)$, $\text{tg} \delta(T)$ вызваны одним и тем же механизмом. Во всяком случае полученные результаты свидетельствуют о том, что в *SBN*, также как и в *BaTiO₃*, имеют место почти статические ($\omega \sim 10$ МГц) релаксационные процессы, сильно зависящие от температуры.

З а к л ю ч е н и е

Изложенные выше результаты по рассеянию мессбауэровского излучения на $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, SBN и других объектах явно показывают, что предпереходные явления в этих системах имеют гораздо более сложный характер, чем обычно предполагается. Уже сегодня этим методом удалось экспериментально показать, что ЦП в $SrTiO_3$, а также в $KMnF_3$ является квазистатическим. Впервые на примере $BaTiO_3$ и SBN получены экспериментальные доказательства существования в окрестности T_c "квазистатистических" релаксационных процессов с частотами порядка 10 МГц. В случае $BaTiO_3$ эти процессы связаны, по нашему мнению, с флуктуационными движениями зародышей новой фазы, концентрирующихся вблизи дефектов в приповерхностном слое кристалла. Что касается SBN , то пока трудно однозначно решить, связаны ли наблюдаемые эффекты со спецификой динамики решетки в данном материале (напр., диффузией тяжелых атомов), либо с наличием здесь еще одного фазового перехода в районе $T = 60-70^\circ \text{C}$, не обнаруженного пока другими методами.

Основной трудностью исследований методом мессбауэровской дифракции является низкая скорость счета в рассеянном пучке, обусловленная слабостью существующих мессбауэровских источников. С этим же обстоятельством связано плохое разрешение по импульсу, по сравнению, например, с техникой неупругого рассеяния нейтронов.

В заключение обзора выделим совокупность положительных специфических особенностей рэлеевского рассеяния МИ.

1. Уникальное энергетическое разрешение $\sim 10^{-8}$ эВ.
2. Практически неограниченный круг пригодных для исследования объектов.
3. Возможность изучения низкочастотных возбуждений в любой точке зоны Бриллюэна.
4. Небольшая глубина проникновения и связанная с этим чувствительность метода к предпереходным явлениям в приповерхностном слое образца (что оказывается крайне важным для понимания динамики фазовых переходов в реальных кристаллах).

Перечисленные достоинства, а также полученные к настоящему времени экспериментальные результаты позволяют надеяться на успешное использование этой методики при изучении различных процессов вблизи фазовых переходов.

Авторы искренне благодарны профессору В.Я.Фрицбергу за полезные дискуссии и ряд ценных советов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Блинц Р., Мекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1975. 398 с.

2. O'Connor D.A., Butt N.M. The Detection of the Inelastic Scattering of Gamma Rays at Crystal Diffraction Maxima Using the Mossbauer Effect. - Phys.Lett., 1963, vol.7, No.4, p.233-235.

3. Butterman B.W., Maracci G., Merlini A., Pace S. Diffuse Mossbauer Scattering Applied to Dynamics of Phase Transformations. - Phys.Rev.Lett., 1973, vol.31, No.4, p.227-230.

4. Butt N.M., O'Connor D.A. The Determination of λ -Ray Temperature Factor for Aluminium and Potassium Chloride Single Crystals Using Nuclear Resonant Radiation. - Proc.Phys. Soc., 1967, vol.90, No.1, p.247-252.

5. Albanese G., Chezzi C., Merlini A., Pace S. Determination on the Thermal Diffuse Scattering at the Bragg Reflection of Si and Al by Means of the Mossbauer Effect. - Phys.Rev.B, 1972, vol.5, No.5, p.1746-1757.

6. Albanese G., Chezzi C., Merlini A. Determination of the Inelastic Scattering at Bragg Reflections of KCl by Means of the Mossbauer Effect. - Phys.Rev.B, 1973, vol.7, No.1, p.65-72.

7. Darlington C.N.W., Fitzgerald W.I., O'Connor D.A. On the Energy Width of the Central Mode in the Critical Scattering of X-Ray by SrTiO_3 . - Phys.Lett., 1975, vol.54A, No.1, p.35-36.

8. Darlington C.N.W., O'Connor D.A. The Central Mode in the Critical Scattering of X-Ray by SrTiO_3 . - J.Phys.C, 1976, vol.9, No.19, p.3561-3571.

9. Black P.I., Moon P.B. Resonant Scattering of the 14 keV Iron-57 γ -Ray, and its Interference with Rayleigh Scattering. - Nature, 1960, vol.188, No.4749, p.481-482.

10. Black P.I., Evans D.B., O'Connor D.A. Interference Between Rayleigh and Nuclear Resonant Scattering in Crystals. - Proc.Roy.Soc., 1962, vol.A270, No.1341, p.168-185.

11. Lin W., Spalt H., Batterman B.W. Study of the ω Phase in Zr-Nb Alloys by Mossbauer and X-Ray Diffuse Scattering. - Phys.Rev.B, 1976, vol.13, No.12, p.5158-5169.

12. Zolotojabko E.V., Kashcheev V.N. Critical Scattering of Mossbauer Radiation in Condensed Media. - J. Phys.C, 1977, vol.10, No.22, p.4599-4604.

13. Scott I.F. Soft-Mode Spectroscopy: Experimental Studies of Structural Phase Transitions. - Rev. Mod.Phys., 1974, vol.46, No.1, p.83-128.

14. Shirane G. Neutron Scattering Studies of Structural Phase Transitions at Brookhaven. - Rev. Mod.Phys., 1974, vol.46, No.3, p.437-449.

15. Unoki H., Sakudo T. Electron Spin Resonance of Fe^{3+} in SrTiO_3 with Special Reference to the 10 K Phase Transition. - J.Phys.Soc.Japan, 1967, vol.23, No.3, p.546-552.

16. Riste T., Samuelson E.I., Otnes K., Feder I. Critical Behaviour of SrTiO_3 Near the 105 K Phase Transition. - Solid State Commun., 1971, vol.9, No.17, p.1455-1458.

17. Feder I. On the Critical Behaviour at Second Order Structural Phase Transitions. - Solid State Commun., 1971, vol.9, No.23, p.2021-2024.

18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., 1957. 532 с.

19. Schwabl F. Critical Dynamics of SrTiO_3 for $T \approx T_c$. - Phys.Rev.Lett., 1972, vol.28, No.8, p.500-503.

20. Shapiro S.M., Axe I.D., Shirane G., Riste T. Critical Neutron Scattering in SrTiO_3 and KMnF_3 . - Phys. Rev.B, 1972, vol.6, No.11, p.4332-4341.

21. Töpler I., Alefeld B., Kollmar A. Investigation of the Central Component of SrTiO_3 by Neutron Scattering with eV Resolution. - Phys.Lett., 1975, vol.51A, No.5, p.297-298.

22. Müller K.A., Berlinger W., West C., Heller P. Critical Dynamic in SrTiO_3 from Paramagnetic Resonance. - Phys.Rev.Lett., 1974, vol.32, No.4, p.160-163.

23. Иолин Е.М., Золотоябко Э.В. Неупругое рассеяние мессбауэровских γ -квантов на кристаллах вблизи температуры структурного фазового перехода. - Ж.эксп.и теорет. физ., 1975, т.68, вып.4, с.1331-1336.

24. Töpler I., Alefeld B., Heidemann A. Study of the Central Peak of SrTiO_3 by Neutron Spectroscopy with High Energy Resolution. - J.Phys.C, 1977, vol.10, No.5, p.635-643.

25. Hanisch K., Drosig M. On the Width of the Central Peak in the Critical Scattering of γ -Rays by KMnF_3 . - Phys.Lett., 1976, vol.58A, No.6, p.415-416.

26. Halperin B.I., Varma C.M. Defects and the Central-Peak Near Structural Phase Transitions. - Phys.Rev.B, 1976, vol.14, No.9, p.4030-4044.

27. Hastings I.B., Shapiro S.M., Frazer B.C. Central-Peak Enhancement in Hydrogen-Reduced SrTiO_3 . - Phys.Rev.Lett., 1978, vol.40, No.4, p.237-241.

28. Fleury P.L., Lyons R.B. Central -Peak Dynamics at the Ferroelectric Transition in Lead Germanate. - Phys.Rev.Lett., 1976, vol.37, No.16, p.1088-1091.

29. Lagakos N., Cummins H.Z. Preliminary Observation of a Central Peak in the Light-Scattering Spectrum of KH_2PO_4 . - Phys.Rev.B, 1974, vol.10, No.3, p.1063-1069.

30. Courtens E. Disappearing Central Peak in a Paraelectric Potassium Dihydrogen Phosphate (KDP). - Phys.Rev.Lett., 1978, vol.41, No.17, p.1171-1174.

31. Cowley R.A., Shirane G. On Quasi-Elastic Scattering and Surfaces in SrTiO_3 . - J.Phys.C, 1978, vol.11, No.22, p.L939-941.

32. Schneider T., Stoll E. Molecular-Dynamics Investigation of Structural Phase Transitions. - Phys.Rev.Lett., 1973, vol.31, No.20, p.1254-1258.

33. Bruce A.D., Müller K.A., Berlinger W. Order-Disorder Behaviour of Displacive Structural Phase Transition. - Phys.Rev.Lett., 1979, vol.42, No.3, p.185-188.

34. Золотоябко Э.В., Кувалдин Б.В., Астапкович А.Ю., Козлов Е.Н. Мессбауэровская дифракция на BaTiO_3 при комнатной температуре. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1977, № 3, с.53-58.

35. Золотоябко Э.В., Гаврилов В.Н., Иолин Е.М. Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в BaTiO_3 с помощью мессбауэровской дифракции. - Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ.и техн.наук, 1978, № 3, с.32-37.
36. Фрицберг В.Я., Звиргдзе Ю.В. Процесс перестройки структуры кристалла BaTiO_3 при кубически-тетрагональном фазовом переходе. - Физ.твёрдого тела, 1977, т.19, № 9, с.1770-1773.
37. Золотоябко Э.В., Иолин Е.М. О возможности исследования структурных фазовых переходов с помощью когерентного рассеяния мессбауэровского излучения. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1975, № 4 с.46-50.
38. Гаврилов В.Н., Золотоябко Э.В., Иолин Е.М. Дифракция мессбауэровского излучения на монокристалле BaTiO_3 в окрестности точки Кюри. - Письма в ЖЭТФ, 1978, т.28, вып.6, с.381-385.
39. Fitzgerald W.I., O'Connor D.A. Anomalies in the Scattering of Gamma-Rays from Single Crystals of HP - Doped Ice - in around 100 K. - Z.Phys.B, 1976, vol.24, No.1, p.1-5.
40. Hoeschli U.T., Pohl D.W. Birefringence in the Surface Layer of Cubic BaTiO_3 . - Ferroelectrics, 1976, vol.13, No.1/2/3/4, p.403-405.
41. Muser H.E., Kuhn W., Albers I. Optical Investigation of the Cubic-Tetragonal Phase Transition in BaTiO_3 Single Crystals. - Phys.status solidi,a, 1978, vol.49, No.1, p.51-58.
42. Aberdam D., Gaubert C. Study of the Temperature Dependence of LEED Intensities from the (001) Surface of BaTiO_3 between 20° C and 650° C. - Surface Sci., 1971, vol.27, No.3, p.571-585.
43. Ballman A.A., Brown H. The Growth and Properties of Strontium Barium Metaniobate $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$, a Tungsten Bronze Ferroelectric. - J.Cryst.Growth, 1967, vol.1, No.5, p.311-314.
44. Thaxter I.B., Kestigan M. Unique Properties of SBN and Their Use in a Layered Optical Memory. - Appl.Opt., 1974, vol.13, No.4, p.913-924.
45. Prokert F., Schalge R. Neutron and Light Scattering from Ferroelectric Fluctuations and Domain Walls of Strontium Barium Niobate. - Phys.status solidi,b, 1978, vol.87, No.1, p.179-184.

46. Золотоябко Э.В., Биркс Э.Х., Вайвод П.А., Гаврилов В.Н., Иолин Е.М., Мартыщенко В.В. Дифракция мессбауэровского излучения на монокристалле $Ba_{1-x}Sr_xNb_2O_6$. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1978, № 5, с.26-31.

47. Ngai K.U., Reinicke T.L. Model of the Ferroelectric Phase Transition in the Tetragonal Tungsten-Bronze-Structure Ferroelectrics. - Phys.Rev.Lett., 1977, vol.38, No.2, p.74-77.

Статья поступила 4 апреля 1979 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГВГ ВБЛИЗИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ
(Обзор)

Г.В. Либерте
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Рассмотрено состояние исследований по генерации второй оптической гармоники (ГВГ) вблизи фазового перехода в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках. Отмечается, что в ряде случаев при изучении критических явлений вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода методика ГВГ дает принципиально новые результаты, однозначное получение которых другими средствами затруднено. Выдвигаются некоторые актуальные задачи по развитию отдельных разновидностей методики ГВГ в исследовании сегнетоэлектриков.

В в е д е н и е

Метод генерации второй оптической гармоники (ГВГ) позволяет с большой точностью определять наличие или отсутствие центра симметрии в кристаллической структуре, в связи с чем он широко используется для индикации и изучения сегнетоэлектрических фазовых переходов (СЭП) [1]. Успехи методов нелинейной оптики в исследовании монокристаллов и поликристаллов кислородно-октаэдрического типа отражены в ряде обстоятельных обзорных статей [2-8] и книг [9-12].

В большинстве случаев исследователи ограничиваются установлением температуры перехода кристалла в centrosymmetric (ЦС) состояние, что обычно соответствует переходу от сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое. Только недавно появились работы [13,14], посвященные детальному изучению ГВГ в centrosymmetric фазах сегнето-

электриков. Исследования такого рода особенное значение имеют для понимания процесса фазового перехода (ФП) в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, так как ГВГ очень чувствительна к искажению кислородного октаэдра и смещению атомов из положений с высокой симметрией. Возникновение спонтанной поляризации в полярных кристаллах тесно связано с нелинейными оптическими свойствами, например, исследование ГВГ и электрооптического эффекта позволяет судить о роли электронной поляризации в процессах возникновения спонтанной поляризации [1,5,6,11,15].

Характерно, что после ФП в центросимметричную фазу, сигнал второй гармоники не всегда исчезает [1,13,14]. Можно предполагать, что объяснение аномалий ГВГ в центросимметричных фазах перовскитов возможно на базе представлений об упорядоченности структурных искажений [16], которые пока не получили общего признания [17]. Наряду с чисто физической проблематикой исследования ГВГ вблизи СЭП имеют и большую прикладную ценность. В некоторых сегнетоэлектрических лазерных кристаллах получено стимулированное излучение с низким порогом возбуждения и одновременное эффективное преобразование "своего" лазерного излучения в гармонику, при этом в области СЭП порог возбуждения резко падает [15]. В настоящее время становится реальным создание полифункциональных элементов квантовой электроники, в связи с чем требуются весьма подробные исследования оптических и нелинейно-оптических свойств кристаллов в области фазовых переходов [4,15].

В настоящей работе дан обзор экспериментальных результатов по ГВГ в сегнетоэлектриках типа ABO_3 , обсуждаются особенности генерации второй гармоники в области СЭП и в параэлектрической фазе с целью выявления задачи и перспективы дальнейших исследований. В первой главе даются представления о нелинейной восприимчивости и ее описание в сегнетоэлектриках типа ABO_3 , вторая глава посвящена экспериментальным исследованиям ГВГ в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках, в третьей обсуждаются ГВГ в цен-

тросимметричных фазах кристаллов, в четвертой рассмотрена индуцированная ГВГ и влияние внешних воздействий на ГВГ, пятая глава познакомит читателя со связью ГВГ и доменной структуры сегнетоэлектриков.

1. Представления о нелинейной восприимчивости и ее описание в сегнетоэлектриках типа ABO_3

Нелинейные оптические свойства материальной среды описываются с помощью разложения поляризации в ряд по степеням напряженности светового поля $\vec{E}$:

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots, \quad (I)$$

где χ - линейная восприимчивость, $\chi^{(2)}$ - квадратичная восприимчивость, $\chi^{(3)}$ - кубичная восприимчивость.

В нецентросимметричной (НЦС) среде наблюдается генерация второй оптической гармоники, обусловленная нелинейной поляризацией:

$$P_i = \chi_{ijk}^{2\omega} E_j^\omega E_k^\omega, \quad (Ia)$$

где $E_{j,k}$ - компоненты поля основного излучения. Исторически сложилось так, что на практике обычно используют коэффициенты ГВГ d_{ijk} , которые связаны с χ_{ijk} простым выражением $d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}$ [12]. Как и в случае электрооптического эффекта, часто применяется сокращенное двухиндексное обозначение тензорных компонент d_{ijk} и χ_{ijk} [11,12].

Величины нелинейной восприимчивости χ_{ijk} отличаются у различных кристаллов более чем на два порядка, в этой связи для описания ГВГ Миллер [12,35] ввел другой коэффициент δ_{ijk} :

$$\delta_{ijk} = \chi_{ijk}^{(2\omega)} \cdot (\chi_{ii}^{2\omega} \chi_{jj}^\omega \chi_{kk}^\omega)^{-1}, \quad (Ib)$$

где χ_{ijk} - нелинейная восприимчивость, χ_{ii}, jj, kk - линейные оптические восприимчивости вдоль главных осей кристалла на частоте, указанной надстрочным индексом. Коэффициен-

ты Миллера δ_{ijk} мало отличаются для различных кристаллов и могут рассматриваться как нормализованные нелинейные восприимчивости [11].

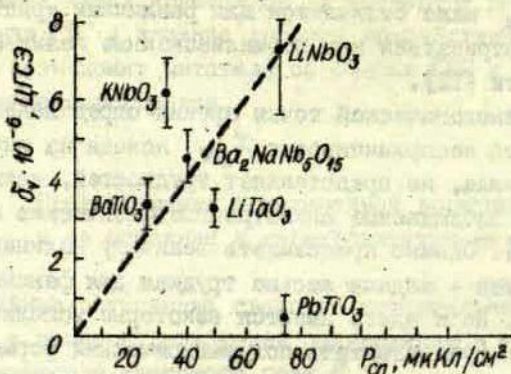
С феноменологической точки зрения определение тензора квадратичной восприимчивости χ_{ijk} , исходя из симметрии данного кристалла, не представляет трудностей, если известны другие наблюдаемые анизотропные физические свойства кристалла [12]. Однако предсказать величину нелинейных восприимчивостей - задача весьма трудная для феноменологической теории. Но и здесь имеются некоторые успехи, в первую очередь следует отметить полумпирический формализм Жерфаньо [18]. Основываясь на инвариантных свойствах тензора нелинейной восприимчивости χ_{ijk} , Жерфаньо предположил, что векторный инвариант δ_v тензора коэффициентов Миллера δ_{ijk} для полярных кристаллов связан со спонтанной поляризацией P_{cn} :

$$\delta_v = \delta_{i11} + \delta_{i22} + \delta_{i33} = -(10 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} P_{cn} \quad (2)$$

Здесь P_{cn} берется в мкКул/см², i - указывает направление полярной оси, δ_{ijk} - коэффициент Миллера.

Зависимость, аналогичная уравнению (2), получена также для коэффициентов линейного электрооптического эффекта m_{ijk} и P_{cn} [18]. Используя формализм Жерфаньо, Шаддин установил связь P_{cn} , двупреломления Δn и пьезоэлектрических коэффициентов с нелинейной восприимчивостью [19]. Для иллюстрации выполнения уравнения (2) в кристаллах типа ABO_3 приведем рис. 1, где отражены данные из [18, 21, 65]. По мере изменения векторного инварианта δ_v и спонтанной поляризации P_{cn} при ФП обычно наблюдается выполнение правила (2). Отклонение от (2) наиболее выражено в свинецсодержащих сегнетоэлектриках, однако в рамках феноменологической теории это объясняется только качественно, например, разными ионными и электронными вкладами в P_{cn} и нелинейную восприимчивость [21].

Квантовая теория показывает, что на частотах, много больших инфракрасных частот колебаний решетки, основным



Р и с. 1. Выполнение правила Жерфандо для ряда кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков.

δ_v - векторная часть тензора коэффициентов Миллера,
 $P_{сп}$ - спонтанная поляризация.

источником нелинейностей является искажение электронных волновых функций [22]. В свою очередь, микроскопический или полумикроскопический расчет нелинейной оптической восприимчивости чувствителен к деталям электронной подсистемы кристалла, что особенно затрудняет расчеты для сложных кристаллических структур типа ABO_3 , [23,24]. Поэтому общеизвестные трудности квантовой теории пытаются обойти, используя упрощенные модели, как на основе зонной теории твердого тела, так и на основе классических представлений о свойствах оптического электрона в поле световой волны лазера [25]. Здесь следует выделить введенную Бломбергенем в нелинейную оптику модель ангармонического осциллятора [10], на основе которой в начале 70-х годов были развиты модельные представления нелинейной восприимчивости, а также электрооптического эффекта [25]. Учет уже известных "микроскопических" параметров: длины связей $B-O$, электронной поляризуемости, координат ионов, параметров элементарной ячейки, зарядов оболочек ионов, ширины запрещенной зо-

ны и других позволяет при минимальном числе подгоночных параметров повысить эффективность теории [22-24]. Левиным [22, 26, 27] предложена электродинамическая модель для расчета нелинейных восприимчивостей, которая учитывает большинство эффектов, связанных с локальным полем, и указывает на решающую роль ионности соединения. В модели Левина нелинейные члены в восприимчивости обусловлены ангармоническим движением связевого заряда, локализованного между двумя соседними атомами (в простейшем случае). Однако распространение модели Левина на многоатомные соединения типа ABO_3 связано с использованием дополнительных параметров, что снижает строгость теории [23, 24]. К последним относятся данные о зарядах и длинах связей, а также вид зонной схемы кристалла [26, 27].

Для описания оптических свойств сегнетоэлектриков применима и оболочечная модель [28], в которой рассматривается смещение оболочки иона под воздействием поля световой волны, а остов считается неподвижным. Используя представления оболочечной модели и поляризуемых ионов Борна [29], создана модель кулоновского ангармонизма [23] для расчета нелинейно-оптических восприимчивостей. Название модели обусловлено тем, что в ней учитывается ангармонизм движения оболочки лишь в решеточных суммах кулоновского происхождения. Расчеты по этой модели дают качественное и количественное согласие с экспериментом и передают все основные особенности нелинейно-оптических свойств сегнетоэлектриков типа ABO_3 [23, 24], что связано с корректным учетом внутрикристаллических полей.

Рассмотрим весьма простую, широко используемую для кристаллов типа ABO_3 молекулярную модель структурных изменений при СЭФП. Известно, что нелинейная поляризуемость связи $B-O$ в кристаллах типа ABO_3 (или гиперполяризуемость связи [30]) имеет сильно выраженную анизотропию [31], сходную с анизотропией макроскопических свойств кристалла. Жегго, Бойд и Бергман [32, 33] развили геометрический формализм, который устанавливает взаимосвязь между тензором

гиперполяризуемости β_{lmn} связи $B-O$ и коэффициентами ГВГ d_{ijk} :

$$d_{ijk} = V^{-1} A_{il} A_{jm} A_{kn} \beta_{lmn}, \quad (3)$$

где A - матрица направляющих косинусов для системы координат связей, d_{ijk} - коэффициент ГВГ, V - объем элементарной ячейки, суммирование проводится по повторяющимся индексам. Как видно, такой подход основан на принципе аддитивности элементарных структурных единиц, при этом эффекты локального поля проявляются в анизотропии гиперполяризуемостей β_{lmn} [31, 33]. Авторами [33] предполагается, что изменение d_{ijk} от температуры T обусловлено зависимостью $A(T)$, причем $\frac{\partial A}{\partial T} \gg \frac{\partial \beta}{\partial T}$. Для ряда кристаллов (LiNbO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3) установлено $\beta(25^\circ \text{C}) \approx \beta(T_K)$, что подтверждает правильность такого предположения [34]. Далее, приписывая связи $B-O$ группу симметрии $C_{\infty v}$, что позволяет ввести две независимые компоненты гиперполяризуемости $\beta'' = \beta_{333}$ и $\beta^{\perp} = \beta_{311} = \beta_{113} = \beta_{322} = \beta_{223}$, получаем [34] (в случае BaTiO_3):

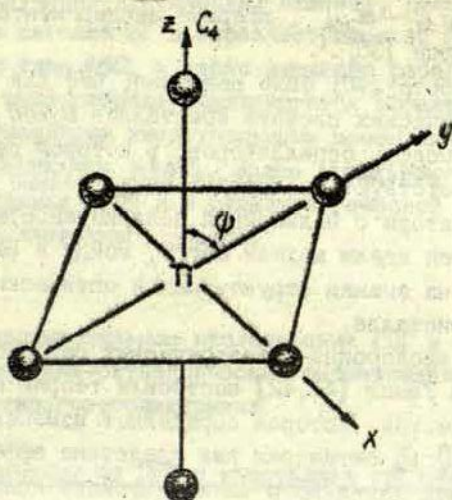
$$d_{333} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^6 n_i^3 \beta_i'' + 3n_i(1-n_i^2) \beta_i^{\perp} = \frac{4}{V} (\beta'' \cos^3 \varphi + 3\beta^{\perp} \cos \varphi \sin^2 \varphi) \quad (3a)$$

$$d_{311} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^6 (l_i^2 n_i \beta_i'' + n_i(1-3l_i^2) \beta_i^{\perp}) = \frac{2}{V} [\beta'' \cos \varphi \sin^2 \varphi - \beta^{\perp} \cos \varphi (1+3\cos^2 \varphi)], \quad (3b)$$

где φ - угол тетрагональной деформации октаэдра BO_6 (см. рис. 2), n_i, l_i - направляющие косинусы. Учитывая, что $90^\circ \leq \varphi \leq 93^\circ$ и используя данные d_{ijk} , V и φ при комнатной температуре, можно получить значения β'' и $\beta^{\perp}$, которые не меняются в широком интервале температур [34]. Тогда после простых преобразований получаем:

$$d_{333} = -265 d_{123}^{\text{КДР}} \cdot \cos \varphi \quad (4)$$

$$d_{311} = -736 d_{123}^{\text{КДР}} \cdot \cos \varphi, \quad (4a)$$



Р и с. 2. Октаэдр BO_6 в $BaTiO_3$ и система координат связей.

где d_{123}^{KDP} - эталонный коэффициент ГВГ для кристалла KDP [34]. Выражения (4) и (4а) позволяют рассчитать угол тетрагональной деформации $\phi(T)$, если известны $d_{ijk}(T)$. Полученные значения $\phi(T)$ для кристаллов типа ABO_3 хорошо согласуются с данными структурного анализа [34,36-39].

В первом приближении правомерно распространять модель аддитивности и на описание спонтанной поляризации P_{cn} [34]:

$$P_i = V^{-1} \cdot A_{ij} M_j, \quad (5)$$

где M - дипольный момент связи $B-O$, A - матрица трансформации, V - объем элементарной ячейки, P_i - компонента поляризации. Следуя [34,36], можно написать:

$$P = \frac{4\mu}{V} \cos \phi \quad \text{или} \quad P_{cn} = \left(-498 \frac{\text{ннКл}}{\text{см}^2} \right) \cos \phi \quad (6)$$

что ввиду подобия (4), (4а) и (6) указывает на выполнение соотношения $P_i \sim d_{ijk}$, впервые экспериментально обнаруженного Миллером [35].

В работе [40] было показано, что для описания нелинейных оптических свойств кристаллов $LiNbO_3$ и $Ba_2NaNb_5O_{15}$ применима модель осцилляторов, в которой различным связям $Nb-O$ соответствуют полностью анизотропные ангармонические осцилляторы с нелинейной поляризуемостью. Такой подход эквивалентен идеям модели Жегго, Бойда и Бергмана [32,33] и основан на знании структурных и оптических параметров данного кристалла.

Для кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков Ди-Доменико и Уэмпл [41,42] построили теорию нелинейно-оптических эффектов, которая определяет изменения электронных уровней в $B-O_6$ октаэдрах как следствие эффекта Штарка под воздействием локального электрического поля и поля световой волны лазера.

Несмотря на весьма крупные успехи изложенных теорий, их эффективность вблизи СЭФП и в параэлектрической фазе резко падает, что и следовало ожидать, так как критическое поведение исходных эмпирических параметров теории недостаточно изучено, а постановка соответствующих проверочных экспериментов фактически представляет еще не решенную самостоятельную задачу. Кроме того, нет достаточной ясности о самом механизме СЭФП, так как экспериментальные методы пока не позволяют однозначно установить характер структурных искажений (статических или динамических), сопутствующих процессу фазового перехода [17,43]. Как отмечено в [44], следует отдать должное и так называемым "миди-механизмам", существование которых в области ФП вполне "разумно" и которые наблюдаются экспериментально в более широком круге явлений, чем СЭФП. Здесь, в частности, подразумеваются недавно обнаруженные в кристаллах структурные "волны" - так называемые несоразмерные фазы, которые, вероятно, могут быть как статического, так и динамического характера [44].

В аспекте изучения критических явлений, связанных с ГВГ и аномального сигнала ВГ в параэлектрической фазе в сегнетоэлектриках типа ABO_3 , интерес вызывают работы Фогта и др. [13,45], в этих работах анализируются эффекты ГВГ, обусловленные нелинейными квадрупольными моментами и ближним порядком в кристаллах $NaNO_2$. Более детальному обсуждению природы ГВГ вблизи СЭФ и в параэлектрической фазе посвящена 3-я глава настоящего обзора.

2. Экспериментальное исследование ГВГ в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках

2.1. Эксперименты по ГВГ в кристаллах типа ABO_3 .

Можно выделить следующие основные этапы, которые были пройдены при исследовании ГВГ в кристаллах:

1) оценка величины сигнала ВГ (по порошковой методике Куртца и Перри [46] или по микромонокристалльной методике [20]; ориентировочное установление температур фазовых переходов;

2) определение нелинейных восприимчивостей технологически отработанных кристаллов и исследование условий синхронизма;

3) изучение влияния внешних воздействий (температура, электрическое поле, давление, облучение и др.) на процесс ГВГ;

4) измерение эффекта ГВГ в центросимметричных фазах кристаллов с целью получения информации об упорядоченности структуры данного материала.

Естественно, что последовательность упомянутых исследований может быть различной в зависимости от свойств, особенностей получения и использования конкретного материала. Для кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков ввиду больших технологических трудностей выращивания монокристаллов последовательность исследований обычно близка к вышеупомянутой. Предлагаемая таблица I содержит некоторые ре-

зультаты исследований ГВГ, а также общие сведения о сегнетоэлектрических свойствах кислородно-октаэдрических кристаллов (температура Кюри, характер ФП, фазовое состояние (ФС) при 20°C). В большинстве случаев величины коэффициентов ГВГ (при комнатной температуре), заимствованные из [47,48], даны для длины волны основного излучения $\lambda = 1064\text{ нм}$. Используется укороченная индексация (двухиндексная) коэффициентов ГВГ. В случае отсутствия данных о нелинейной восприимчивости кристалла дается величина сигнала ВГ в единицах эталонного сигнала кварца $\alpha\text{-SiO}_2$ (d_n).

Изучению ГВГ в BaTiO_3 , несмотря на отсутствие синхронизма, т.е. практического применения в нелинейной оптике, посвящено не мало работ [49-54,20,34,35]. Методом ГВГ в BaTiO_3 обнаружены все фазовые переходы [52,54]. Исследован ФП в параэлектрическое состояние в зависимости от примесей железа и кобальта, выявлен сдвиг T_K в сторону низких температур [52]. Сообщалось об исследовании методом ГВГ сдвига T_K в BaTiO_3 под воздействием внешнего электрического поля [55]. Полученная величина $dT_K/dE = 12 \pm 0,2 \frac{\text{град} \cdot \text{см}}{\text{кВ}}$ согласуется с другими экспериментальными данными [56]. Миллером и Севиджем обнаружено увеличение (~ 10 раз) сигнала ВГ в BaTiO_3 при процессе переполяризации, что связывается с изменением структуры 180° доменов [49].

В статье Бергмана [34] обсуждается молекулярный механизм СЭП в BaTiO_3 . На основе данных о ГВГ и $P_{\text{сн}}$ получена величина угла тетрагональной деформации кислородного октаэдра, соответствующая рентгенографическим данным.

В ряде работ [50-54] обнаружен аномальный сигнал ВГ в ПФ BaTiO_3 , наличие которого объясняется присутствием в ПФ областей тетрагональной модификации [50,53]. Результаты наиболее детальных исследований ГВГ в BaTiO_3 в параэлектрической фазе даны Ортманом, Швалбе и Фогтом [53]. Ими найден четко выраженный максимум аномального сигнала ВГ при 150°C . При сопоставлении данных о ГВГ из работ [20,50-54] заметна тенденция роста аномального сигнала ВГ (выше T_K) при переходе от метода "большого" монокристалла

ГВГ в кристаллах типа ABO_3 *

Кристалл	$T, ^\circ\text{C}$	ФП	ΦC 20°C	$d_{ij} \cdot 10^{-12} \text{ м} \cdot \text{В}^{-1}$ $\lambda = 1064 \text{ нм}$	ГВГ		Лит.
					ПФ	$f(\text{Е})$	
$BaTiO_3$	120°C	ЧФП	СЭ	$d_{15} = 19,33 \pm 2,0$ $d_{31} = 17,85 \pm 2,0$ $d_{33} = 7,79 \pm 1,17$	$[50, 51]$ $[53, 54]$	$[49]$ $[55]$	$[34]$ $[35]$ $[49-55]$
$SrTiO_3$			ПЭ	$d_{33} = 0,40$ $d_{31} = 0,55$	120К $= 20,5 \frac{\text{КВ}}{\text{см}}$	$[57-58]$ $[58]$	$[57]$ $[61]$
$KTaO_3$			ПЭ	$d_{33} = 2,26$ $d_{31} = 0,77$	$1,9\text{К}$ $15,3 \frac{\text{КВ}}{\text{см}}$	$[57-61]$ $[58]$	$[57-61]$
$CdTiO_3$	?	?	АСЭ	$J^{(2\omega)}_{10-2}$			$[63]$
$Cd_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3$	95°C		СиЭ	$d_{33} = 0,57$		$[63]$	$[63]$
$CdSnO_3$			ПЭ	$J^{(2\omega)}_{10-3}$ $J^{(2\omega)}_{40-2}$		$[63]$	
$KNbO_3$	435°C	ЧФП	СЭ	$d_{33} = 167$ $d_{32} = 110$ $d_{31} = 96$	$[20]$		$[65]$
$NaNbO_3$	360°C		АСЭ	$J^{(2\omega)}_{10-1}$ $J^{(2\omega)}_{40-2}$			$[63]$
$PbTiO_3$	492°C	ЧФП	СЭ	$d_{15} = 37,9 \pm 5,7$ $d_{31} = 42,8 \pm 6,4$ $d_{33} = 8,5 \pm 1,4$			$[21, 39]$
$LiNbO_3$	1250°C	ЧФП	СЭ	$d_{22} = 3,07 \pm 0,28$ $d_{31} = 5,82 \pm 0,85$ $d_{33} = 40,68 \pm 10,4$			$[36, 47]$ $[66]$
$LiTaO_3$	618°C	ЧФП	СЭ	$d_{22} = 2,08 \pm 0,24$ $d_{31} = 1,28 \pm 0,24$ $d_{33} = 19,39 \pm 2,36$			$[47, 66]$
$LiFeO_3$	256°C		СЭ?	$d_{31} = 5,6 \pm 0,3$			$[47, 67]$
$KFeO_3$	212°C		СЭ				$[68]$
$TeFeO_3$	?		?				$[38]$

* Под $f(E)$ подразумеваются исследования интенсивности ВГ при воздействии на кристалл внешнего электрического поля.

Принятые сокращения: СЭ - сегнетоэлектрик, АСЭ - анти-сегнетоэлектрик, СиЭ - сегнетиэлектрик, СЭЭ - сегнетоэластик, ФС - фазовое состояние, T_K - температура Кюри, СЭФП - СЭ фазовый переход, ПФ - параэлектрическая фаза, СФ - СЭ-фаза, АСФ - АСЭ-фаза, РЭП - размытый ФП, ЧФП - четкий ФП.

Т а б л и ц а 2

ГВГ в сложных кислородно-октаэдрических
сегнетоэлектриках

Кристалл	T °C	ФП	С	$d_{ij} \cdot 10^{-12} \text{ м} \cdot \text{В}^{-1}$		ГВГ		Лит.
				20 °C	$\lambda = 1064 \text{ нм}$	Γ	$f(E)$	
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	580	РФП	СЭЭ		$d_{33} = 20 \pm 1,46$ $d_{32} = 14,56 \pm 1,46$ $d_{31} = 14,56 \pm 0,73$ $d_{24} = 13,83 \pm 0,73$ $d_{15} = 14,56 \pm 0,73$			[72, 47] [69]
$\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$	55	РФП	СЭ					[70]
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	105	РФП	СЭ		$d_{31} = 4,9 \pm 1,5$ $d_{33} = 12,85 \pm 3,8$ $d_{15} = 6,8 \pm 2,3$			[47]
$\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$	420	ЧФП	СЭ		$d_{15} = 6,8 \pm 1,1$ $d_{31} = 7,0 \pm 1,5$ $d_{33} = 12,7 \pm 1,8$			[47]
$\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$		ЧФП	СЭ	$x = 0,8$	$d_{31} = 12,77$			[47, 71]
$\text{Pb}_2\text{Li}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}\text{O}_6$	80 (275)	?	АСЭ		$J^{(2\omega)}_{10^{-2}} J^{(2\omega)}_{\text{SiO}_2}$			[73]
$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	0°	?	РФП	СЭ	$J^{(2\omega)}_{\sim} J^{(2\omega)}_{\text{SiO}_2} \sim 10^6$ $E = 10^6 \frac{\text{В}}{\text{см}}$	[55]	[55]	[55]
$\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	90	РФП	СЭ		$J^{(2\omega)}_{\sim} J^{(2\omega)}_{\text{SiO}_2}$	[55]	[55]	[55]
Керамика ЦТСЛХ/65/35 $x = (6-12\%)$		РФП	СЭ		$J^{(2\omega)} = 10^{-2} + 10 J^{(2\omega)}_{\text{SiO}_2}$	[62]	[62]	[62]
$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	560	РФП	СЭ					[76]
$\text{BaBiTi}_4\text{O}_9$	350? 520?	РФП	СЭ					[76]
$\text{PbGe}_3\gamma_{\text{H}}$	177	ЧФП	СЭ		$d_{11} = 1,1$ $d_{31} = 0,55$ $d_{33} = 0,9$ $d_{22} = 2,4$	[77]	[77]	[77, 78]

к методу порошка. Очевидно, данные, полученные по порошковой методике, носят ориентировочный характер, так как измельчение кристалла усиливает аномалии ГВГ.

Изоморфными титанату бария являются кристаллы танталата калия и титаната стронция [11], в которых наличие СЭ-свойств пока дискутируется [43]. Поскольку эффект ГВГ известен как особо чувствительный индикатор нецентросимметричности, авторы работ [57-59] исследовали ГВ в кристаллах $KTaO_3$ и $SrTiO_3$ при приложении внешнего электрического поля в температурном диапазоне 4-240 К. В этих работах установлена величина коэффициента Миллера d_{ijk} и пропорциональность индуцированной поляризации и нелинейной восприимчивости, индуцированной внешним полем. Проведены эксперименты ГВГ в $SrTiO_3$ под воздействием одноосного механического напряжения вдоль направления 100 [60;61]. Экспериментальные данные о ГВГ в $SrTiO_3$ и $KTaO_3$ хорошо согласуются с теорией связевых зарядов Левина [53]. Следует отметить, что обнаруженная методом ГВГ деформация октаэдров TiO_6 и TaO_6 настолько мала, что ее определение стандартными рентгенографическими методами весьма проблематично [53].

Экстремальными значениями нелинейных восприимчивостей обладает титанат свинца $PbTiO_3$ [21,39]. Наблюдается корреляция температурных зависимостей спонтанной поляризации и нелинейной восприимчивости, однако обнаружено отклонение от правила Мерфаньо, что обусловлено, по мнению авторов [21], различным вкладом ионов Pb и Ti (по сравнению с $BaTiO_3$) в нелинейную поляризуемость и спонтанную поляризацию. Как известно из [42], в свинецсодержащих кислородно-октаэдрических СЭ аномальные отклонения характерны и для электрооптических коэффициентов. Бергманом в работе [39] из экспериментов по ГВГ и пьезоэлектрических измерений P_{cm} в $BaTiO_3$ определена температурная зависимость угла тетрагональной деформации октаэдра TiO_6 .

Интерес представляют эксперименты по ГВГ в системе цирконата-титаната свинца, на что указывает работа [62], в которой проведены измерения ГВГ в прозрачной керамике ЦТСЛ X/65/35, где X - концентрация лантана в ат.% меняется от 6 до 12%.

Как отмечено Стефановичем и Веневцевым в [63], к кристаллам группы ABO_3 , чьи свойства изучены недостаточно, относятся $CdTiO_3$ и $CdSnO_3$. Сигналы ВГ в этих кристаллах равны или ниже уровня $0,01 J_{SiO_2}^{(2\omega)}$. Этот уровень принято считать критерием нецентросимметричности [54]. Однако, как сообщается в [63], антисегнетоэлектрическая фаза также характеризуется сигналами ВГ близкими $0,01 J_{SiO_2}^{(2\omega)}$. Интересно, что введение в $CdTiO_3$ небольшой добавки стронция переводит кристалл в полярное состояние [63]. Возможно, исследование ГВГ в вышеупомянутых кристаллах позволит более однозначно трактовать их СЭ- или АСЭ-состояние.

Уместно выделить результаты экспериментов по ГВГ в ниобате калия, который является единственным СЭ-кристаллом, полностью изоморфным $BaTiO_3$ [11]. Нелинейная восприимчивость в $KNbO_3$ очень высока, проверена возможность осуществления внутризональной ГВГ [64]. Фазовые переходы методом ГВГ изучены в работах [20, 65]. В сегнетоэлектрической модификации $KNbO_3$ тоже выявлены некоторые аномалии ВГ, однако детальные исследования (как и в $BaTiO_3$) пока отсутствуют. Для $KNbO_3$, полученное по формализму Мерфандо, значение $P_{cn} = 27$ мкКл/см² (при комнатной температуре) хорошо согласуется с данными более ранних экспериментов [65]. Ввиду большого искажения структуры перовскита по сравнению с $BaTiO_3$ вблизи СЭП (425° С) следует ожидать проявления ряда аномалий сигнала ВГ.

Малоизученным объектом исследования ВГ является антисегнетоэлектрик - ниобат натрия [63]. Для $NaNbO_3$ искажение структуры (по сравнению с кубической) значительно превышает искажение в ромбическом $BaTiO_3$ [43]. Множество структурных фаз в ниобате натрия пока недостаточно изучено, однако кристалл $NaNbO_3$ использован как модельный антисегнетоэлектрик для экспериментов по ГВГ [62].

Высокотемпературными СЭП характеризуются широко применяемые в квантовой электронике кристаллы ниобата лития и танталата лития [11, 66]. Исследование СЭП в этих материалах затруднено из-за высоких T_K (1250° С и 620° С соответственно).

В аспекте изучения СЭФП с микроскопической точки зрения следует выделить работы Бергмана [36,37], в которых по измерениям ВГ и P_{cm} установлена деформация NbO_6 и TaO_6 октаэдров, соответствующая данным структурного анализа.

Модель молекулярного механизма СЭФП (Бергман [33]) на основе анизотропии связей В-О успешно применялась и для иодатов металлов (Li, K, Ti) [33,38,67,68].

Исследованию ГВГ в сложных СЭ-окислах уделяется большое внимание, так как многие из них, например, ниобат бария-натрия (НБН), ниобат бария-стронция (НБС) имеют высокие нелинейно-оптические и электрооптические коэффициенты [69,47,70]. Найдено, что частичная замена в кристалле НБН ионов натрия ионами калия приводит к значительному снижению температуры синхронизма [71]. Как правило, СЭФП в сложных окислах размывается по сравнению с СЭФП простых исходных структур [11]. Однако, как следует из [71], замена в НБН ионов натрия на калий (0-60%) не приводит к заметному размытию СЭФП, что объясняется упорядоченным распределением ионов калия в кристаллографических положениях $A1$, обусловленным различием ионных радиусов K и Na [71].

В кристаллах НБН установлен сегнетоэластический характер размытого ФП [72], изучение которого методом ГВГ пока не проводилось.

Методом ГВГ подтверждены АСЭ-свойства $Pb_{1-x}Li_{x/2}Nb_{3/2}O_6$ [73]. Размытие СЭФП методом ГВГ исследовано в магнониобате свинца и в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЧ [55,62]. В работе [62] проведены измерения интенсивности ВГ в сегнетокерамике ЦТСЧ 8/65/35 в зависимости от температуры и внешнего электрического поля. Наблюдается гистерезис интенсивности ВГ от внешнего поля, что объясняется доменными ориентационными процессами (в сегнетофазе). При комнатной температуре наибольшие значения электрически управляемой интенсивности ВГ наблюдаются в ЦТСЧ 8/65/35. Ход кривых $J^{(2\omega)}(T)$ коррелирует с температурными зависимостями низкочастотной диэлектрической проницаемости и двупреломления, однако при внешнем электрическом поле температура

исчезновения $J^{(2\omega)}$ заметно сдвигается в сторону высоких температур, что указывает на чувствительность структуры материалов ЦТСЛ к внешним воздействиям.

Изучени. ГВГ в кристаллах типа $A_2B_2O_7$ и ABO_4 посвящены обзорные статьи [74,75]. Особый интерес представляют кристаллы типа $A_2B_2O_7$, ввиду их вероятного применения как полифункциональных элементов твердотельных лазеров [74]. Мало изучена ГВГ в семействе титанатов висмута. Исследованы кристаллы $SrBi_2Ta_2O_9$ и $BaBi_4Ti_4O_9$, в которых обнаружены РП [76].

Уникальными свойствами отличается кристалл $Pb_5Ge_3O_{11}$ [77,78], в котором наблюдается сохранение нелинейно-оптических коэффициентов d_{11} и d_{22} в параэлектрической фазе, что имеет место и в NH_4IO_3 [79]. В работе [63] отмечается высокая чувствительность нелинейной восприимчивости к структурным факторам, а также к взаимному влиянию входящих в кристалл ионов, проявившемуся ярко в системе $Pb_3(Ge_{1-x}Si_x)_2O_7$. Следовательно, учитывая успехи в синтезе сложных СЭ твердых растворов и соединений [80], эффективные нелинейно-оптические материалы могут быть найдены в рядах твердых растворов, полученных на основе уже известных соединений, которые сами высокой нелинейной восприимчивостью не обладают [63].

2.2. О методике измерений интенсивности ВГ вблизи СЭФП. Эффективность преобразования основного излучения лазера во вторую гармонику для нецентросимметричных кристаллов меняется в весьма широком диапазоне - от $9 \cdot 10^{-1}$ до 10^{-14} , в зависимости от выполнения условий синхронизма, величины нелинейной восприимчивости, геометрии образца абсорбции на длине волны ВГ, порога оптического повреждения поверхности и объема кристалла и время-амплитудной характеристики основного излучения [9,12,54]. Так как потоки фотонов для основного излучения наиболее распространенного в опытах по ГВГ лазера на АИГ: Nd имеют величину $\approx 6 \cdot 10^{30} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ [81] (в режиме модуляции добротности резонатора)

натора), следовательно, потоки фотонов ВГ находятся в пределах $> 10^{16} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ или $10^4 (\text{см}^2 \cdot \text{нс})^{-1}$. Так как современные фотоэлектронные умножители (ФЭУ) регистрируют даже отдельные фотоны, методика ГВГ имеет свехвысокую чувствительность [54]. В реальной экспериментальной ситуации во избежание конкурирующих эффектов необходимо, однако, снизить мощность основного излучения лазера.

Для определения нелинейно-оптических коэффициентов кристаллов используют следующие методы:

1) метод измерения интенсивности ВГ в направлении синхронизма, метод позволяет применять лазеры непрерывного режима [47], однако ограничен направлениями синхронизма в кристалле и не дает возможности установить все ненулевые компоненты нелинейной восприимчивости материала;

2) наблюдение осцилляции Мейкера [82] в зависимости от температуры, толщины образца (метод клина) или поворота кристалла и других параметров. Этим методом можно определить все ненулевые компоненты тензора d_{ijk} . В основном используются лазеры в режиме модуляции добротности;

3) интерференционный метод с двумя кристаллами, который, по мнению авторов [83], особо чувствителен к малым изменениям нелинейной восприимчивости, вызванным внешними воздействиями на один из кристаллов;

4) ориентировочные измерения интенсивности ВГ в микромонокристаллах [20]; в прозрачной керамике [62] и в порошках [46, 84]. В случае отсутствия достаточно крупных монокристаллов эти методики позволяют выявить ФП в центросимметричную фазу, а также определить порядок величины нелинейной восприимчивости, возможна оценка выполнения условий синхронизма;

5) метод отражения света ВГ, который используется в тех случаях, когда в исследуемом кристалле свет ВГ сильно поглощается [10].

К настоящему моменту наиболее оптимальная регистрирующая система слабых сигналов ВГ основана на стробоскопическом интегрировании сигналов от скоростных ФЭУ; для очень

слабых эффектов ВГ применима наиболее чувствительная методика счета фотонов. В работе [85] описана установка, которая построена с использованием принципа стробоскопического накопления (интегрирования) фотоэлектрических сигналов и позволяет обнаружить 10^{-7} долю эталонного сигнала кварца, что полностью удовлетворяет требования к измерениям ВГ в centrosимметричных кристаллах [54,63].

Одновременное исследование ВГ и других физических свойств имеет первостепенное значение при экспериментах вблизи СЭП, так как устраняются эффекты, связанные с предисторией кристалла; в некоторых случаях это единственно возможный прием из-за разрушения кристалла при СЭП (например, титанат свинца, ниобат калия).

В статье Валладе [86] описаны одновременные измерения интенсивности ВГ, двупредромления Δn и пьезоэлектрического тока, вызванного тепловыми импульсами лазерного луча. Такие измерения проводились на монокристалле (KDP) в окрестности СЭП в интервале температур от 117 К до 125 К, исследовано влияние внешнего электрического поля на сдвиг "линии" СЭП (по кривым $J^{(2\omega)}(T)$ и $\Delta n(T)$). Об одновременных измерениях интенсивности ВГ и диэлектрических свойств (индуцированной поляризации в импульсных полях) сообщалось также в [57], где исследованы кристаллы $SrTiO_3$ и $KTaO_3$.

Наиболее наглядный характер имеет исследование СЭП кристаллов вблизи СЭП под микроскопом [43]. Недавно появился ряд работ [87-91], посвященных разработке нелинейно-оптического микроскопа (микроскопа ВГ). По сравнению с возможностями обычного оптического микроскопа микроскоп ВГ позволяет различать такие детали микроструктуры кристаллов, которые не видны в обычном микроскопе [43,87,91] (некоторые разновидности доменов, неоднородности, дефекты и т.д.). При прецизионном исследовании ЭП в NH_4Cl "поведение" кристалла контролировалось в течение эксперимента (4 дня) микроскопом ВГ [91]. Авторами статьи [87] предлагается использовать нелинейно-оптическую микроскопию для контроля роста кристаллов. Несомненный интерес представляет применение этого метода и в исследовании кристаллов кислородно-октаэдрического типа, особенно вблизи СЭП.

Недостаточно еще развиты эксперименты по рассеянию ВГ. Как известно из [1], пространственная модуляция нелинейной восприимчивости (статическими или динамическими доменами, флуктуациями полярного состояния и др.) сопровождается рассеянием света ВГ. Как отмечено в [1], исследование индикатрисы рассеянного света ВГ в общем случае еще не дает ответа на вопрос, какая, статическая или динамическая, пространственная модуляция нелинейной восприимчивости дает главный вклад в рассеяние ВГ. Для решения этого вопроса требуется спектральный анализ рассеянного света, т.е. исследование гиперрелеевского и гиперрамановского (гиперкомбинационного) рассеяния [92]. Предполагается, что для исследования "тихих мод" - неактивных к обычному рамановскому рассеянию, применима методика гиперрамановского рассеяния вблизи частот ВГ [1]. Разумеется, эксперименты такого рода позволяют глубже выяснить природу СЭФП именно в кристаллах ABO_3 , для которых концепция мягкой моды отработана наиболее полно [43]. Следует отметить большие трудности при постановке упомянутых экспериментов по неупругому рассеянию света ВГ. Это в первую очередь относится к паразитному рассеянию ВГ, созданной неоднородностями реального кристалла. Однако недавно появилась работа Балагурова и Вакса [93], в которой рассмотрено критическое гиперрамановское рассеяние в кристаллах типа $BaTiO_3$. Вычисленная интенсивность рассеяния ВГ вблизи СЭФП в центросимметричной фазе $BaTiO_3$ оказывается на четыре-пять порядков больше, чем у некоторых материалов, исследованных раньше методом критического гиперрамановского рассеяния [93]. В той же работе указано на возможность разделения когерентного сигнала ВГ и рассеянного света ВГ в сегнетоэлектрической фазе, используя различное угловое распределение критического гиперрамановского рассеяния и когерентного света ВГ.

В общем плане, работы, выполняемые в последние годы в области нелинейной оптики, показывают, что практически все основные нелинейные оптические явления, такие как ге-

нерация гармоник, смещение частот излучения, самомодуляция лазерных пучков, самоиндуцированная прозрачность и другие стали реальными исследовательскими методами в физике твердого тела [94].

3. ГВГ в centrosимметричных фазах сегнетоэлектриков

Изучению ГВГ в centrosимметричных средах посвящено много работ [1,13,14,45,63]. В аспекте исследования ФП наиболее детально ГВГ в centrosимметричных кристаллах обсуждаются в статьях Фогта и др. [1,13,14]. Фогт выделяет три механизма (типа) ГВГ в ЦС фазах сегнетоэлектриков:

1) критическая ГВГ, обусловленная тем, что $J^{(2\omega)} \sim \langle \chi^{NL} \chi^{NL} \rangle \neq 0$ при $\langle \chi^{NL} \rangle = 0$, где χ^{NL} - нелинейная восприимчивость, $\langle \rangle$ - среднее значение. Это явление проявляется в непосредственной близости СЭП как диффузное рассеяние света ВГ вокруг направления синхронизма [1];

2) ГВГ вызванное нелинейными квадрупольными моментами $q: q = \kappa : E_L E_L$, где E_L - локальное поле, κ - тензор нелинейной восприимчивости четвертого порядка (ранга). Аналогично можно ввести и мультипольные моменты высших порядков [1];

3) ГВГ как следствие ближнего порядка в кристаллической структуре. В этом случае нелинейная макроскопическая поляризация, ответственная за ГВГ, равна [14]:

$$P^{NL} = \chi^{NL} : E \nabla E, \quad (7)$$

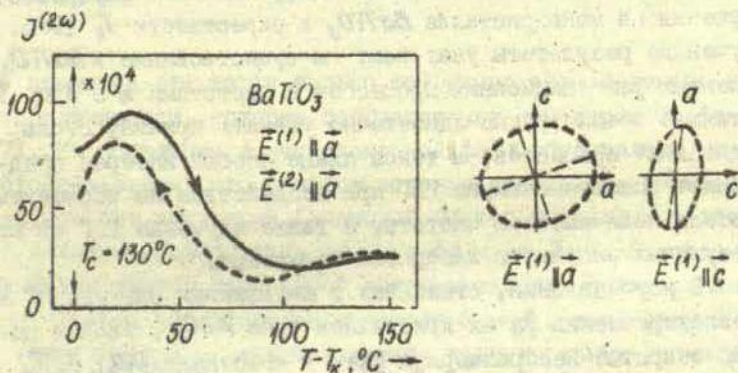
где E - поле световой волны лазера, ∇E - пространственная производная этого поля в кристалле.

Экспериментальные данные, полученные на модельном кристалле NaNbO_3 позволяют утверждать, что наличие ближнего порядка в кристаллах может быть обнаружено методом ГВГ [14].

Сравнительно недавно возникла тенденция трактовать СЭП в кислородно-октаэдрических СЭ как упорядочение опре-

деленных структурных элементов [16,43]. Попытаемся рассмотреть процесс ГВГ согласно представлениям о СЭП как переходе типа порядок-беспорядок, используя те экспериментальные данные, которые свидетельствуют об аномалиях ГВГ в параэлектрической фазе вблизи СЭП с СЭ оксидно-октаэдрического типа [50-54]. Ортманом и др. [53] проведены измерения ГВГ выше T_K в $BaTiO_3$ ($T - T_K = 0 + 150^\circ C$). Обнаружен выраженный максимум сигнала ВГ при $T - T_K = 30^\circ C$ (см.рис.3).

Догерти и Куртц [54] связывают аномалии ГВГ в ПФ с результатами экспериментов по диффузному рассеянию рентгеновских лучей и рамановскому рассеянию и приходят к мнению о единой природе названных эффектов в кристаллах типа ABO_3 . Как известно, во всех фазах кристаллов $BaTiO_3$ и $KNbO_3$ существуют области с взаимно скоррелированными смещениями структурных единиц [16]. Смещения атомов скоррелированы вдоль направлений 100 и образуют цепи (мостики), длина которых порядка 10-25 постоянных решетки. Такая сверхструктура придает определенную индивидуальность группам

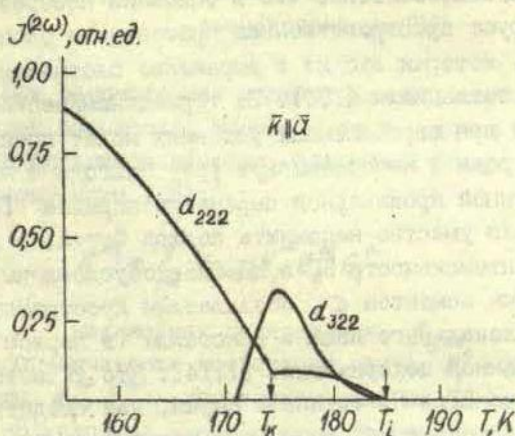


Р и с. 3. Температурная зависимость сигнала ВГ в параэлектрической фазе $BaTiO_3$ [53].

$\vec{E}^{(1)}$ - электрическое поле основного излучения ($\lambda = 1064 \text{ нм}$), $\vec{E}^{(2)}$ поле излучения ВГ, a, c - кристаллографические оси $BaTiO_3$. Рядом показана ориентационная зависимость интенсивности ВГ, на основе которой авторы выдвигают предположение о тетрагональной симметрии включений полярной фазы, ответственной за появление аномального сигнала ВГ.

атомов, которые приобретают упорядочение, соответствующее ромбической, тетрагональной или кубической фазе. Наиболее однозначное определение наличия ближнего порядка методом ГВГ возможно в области Φ П в centrosимметричную фазу, в которой появление "запрещенного" сигнала ВГ (в случае кристалла высшего качества) может быть истолковано на основе представлений о нелинейных мультипольных моментах и ближнем порядке [1,14]. В этой связи особенно интересными становятся эксперименты по ГВГ в АСЭ-кристаллах; некоторые АСЭ (NaNbO_3 и NaNbO_2) были использованы как модельные кристаллы для исследования ближнего порядка методом ГВГ [14,63]. Как уже отмечалось, измерение интенсивности ВГ не дает однозначный ответ на вопрос, какой, динамический или статический, характер имеют нарушения (сверхструктуры) в кристаллической решетке. Эксперименты по рассеянию медленных нейтронов подтверждают динамический характер флуктуаций (нарушений основной структуры) поляризации [95]. Например, в BaTiO_3 установлено время жизни таких флуктуаций $\sim 5 \cdot 10^{-11}$ с. Недавно было исследовано явление дифракции мессбауэровского излучения на монокристалле BaTiO_3 в окрестности T_k [96]. Полученные результаты указывают на существование в BaTiO_3 медленных релаксационных процессов с частотами ~ 0 МГц. В настоящее время трудно однозначно указать причину столь "медленных" процессов; в таком плане особый интерес представляют эксперименты по ГВГ при воздействии на исследуемый кристалл поля высокой частоты, а также изучение ГВГ от пикосекундных импульсов лазерного излучения.

В круг явлений, связанных с появлением сигнала ВГ в параэлектрических фазах кристаллов типа ABO_3 , входят недавно открытые несоизмеримые фазы в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, K_2SeO_4 и др. [97,98]. Несоизмеримые фазы обнаружены между СЭ- и ПЭ-фазами и представляют собой в общем случае структуру с модуляцией параметра порядка во всем объеме кристалла с длиной волны большей, чем постоянная решетки [97-101]. При распространении возбуждающего ВГ лазерного излучения вдоль определенных осей в несоизмеримой фазе имеют ненуле-



Р и с. 4. Проявление несоразмерной фазы в $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ по измерениям ГВГ.

Для сравнения относительных интенсивностей ВГ приведена и температурная зависимость d_{222} разрешенной симметрией СЗ-фазы.

вые значения все те (и только те) компоненты нелинейной восприимчивости, которые соответствуют симметрии СЗ-фазы [97]. Их появление в несоразмерной фазе обусловлено тем обстоятельством, что в любом сечении кристалла, перпендикулярном оси модуляции (волновой вектор модуляции), локальное значение поляризации отлично от нуля [9]. В соразмерных фазах тензор нелинейной восприимчивости симметричен относительно перестановок индексов i и j , т.е. одну и ту же компоненту d_{ijk} можно измерить в двух разных геометриях эксперимента. [10]. Однако в несоразмерной фазе такая симметрия теряется и появляются новые ненулевые компоненты d_{ijk} . Из работы [97] следует, что обнаружение этой несимметрии позволяет определить направление модуляции структуры. Для иллюстрации на рис.4 приведена температурная зависимость интенсивности ВГ в монокристалле $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ [97]. Недавно опубликована статья [100], в которой обсуждается возможность

существования несоразмерных фаз в СЭ типа ABO_3 . Не входя в детали этой работы, отметим, что в описании несоразмерной фазы фигурирует пространственная производная спонтанной поляризации, которая входит в выражение плотности термодинамического потенциала [100]. Из термодинамической теории следует, что при определенных условиях может происходить ФП первого рода в несоразмерную фазу благодаря наличию пространственной производной параметра порядка [100, 101]. В этой связи уместно напомнить подход Фогта, в котором аномалии интенсивности ВГ в ЦС-фазе обусловлены нелинейным дипольным моментом ζ , создаваемым пространственной производной локального поля в кристалле (в первом приближении - спонтанной поляризации) [1, 14]. Что касается толкования сигнала ВГ в ПФ титаната бария, как следствия существования несоразмерной фазы (между кубической и тетрагональной фазами), то требуются более "тонкие" измерения ГВГ в $BaTiO_3$, чем это делалось до сих пор [53]. В пользу гипотезы о несоразмерной фазе в $BaTiO_3$ говорят факты, подтверждающие существование модификации структуры [44, 102] вблизи СЭФП и обилие еще не выясненных аномалий в ПФ различных физических свойств, характерных для нецентросимметрического состояния кристалла [11, 17, 103]. Следует отметить, что, согласно [100], проявление несоразмерной фазы наиболее вероятно в легированных кристаллах типа ABO_3 .

В методическом аспекте следует однако оценить влияние самого измерительного процесса на возможность создания структурных волн в кристалле, так как в некоторых случаях НЦС-области могут индуцироваться в кристалле под влиянием во действующего излучения (оптического, СВЧ-диапазона, низкочастотного). Это относится и к методике ГВГ, имея в виду локальные изменения структуры образца в луче лазера (неконтролируемый нагрев, модовая структура луча, возбуждение носителей зарядов и др.).

Возможные варианты одновременных исследований ГВГ и других физических эффектов, на наш взгляд, позволят обойти упомянутые трудности в выявлении пока гипотетических несоразмерных фаз в кристаллах типа ABO_3 .

4. Индуцированная ГВГ и влияние внешних воздействий на ГВГ

При рассмотрении индуцированных внешним электрическим полем оптических нелинейностей, удобно воспользоваться коэффициентами разложения нелинейной поляризации по электрическому полю [10]:

$$P_i^{NL} = \sum_{jkl} f_{ijkl} E_j^\omega E_k^\omega E_l^0, \quad (8)$$

где P_i^{NL} - нелинейная поляризация, f_{ijkl} - тензор нелинейной восприимчивости четвертого ранга, E_l^0 - приложенное внешнее поле, E_j^ω, E_k^ω - компоненты поля основного излучения лазера. В условиях эксперимента, однако, обычно используют коэффициенты d_{ijk} , которые связаны с f_{ijkl} выражением:

$$d_{ijk} = \sum_l f_{ijkl} \cdot E_l^0. \quad (9)$$

Как известно [35, 104], нелинейные оптические эффекты могут быть описаны и в разложении по степеням поляризации кристалла:

$$E_i^{2\omega} = \delta_{ijk}^{2\omega} P_j^\omega P_k^\omega + \delta_{ijkl}^{2\omega} P_j^\omega P_k^\omega P_l^0, \quad (10)$$

где $\delta_{ijk}^{2\omega}$ - тензор Миллера четвертого ранга, $\delta_{ijk}^{2\omega}$ - тензор Миллера третьего ранга, $P_{i,j,k,l}^{\omega,0}$ - компоненты поляризации. Из вышеизложенного можно вывести еще следующие выражения, имеющие место в ЦС-фазах кристаллов:

$$\delta_{ijk}^{2\omega} = \delta_{ijkl}^{2\omega} \cdot P_l^0 \quad (11)$$

$$\chi_{ijk}^{2\omega} = 2 f_{ijkl} \cdot E_l^0. \quad (12)$$

Как следовало ожидать, по аналогии с поведением электрооптических коэффициентов m_{ijk} в кислородно-октаэдрических СЭ коэффициенты $\delta_{ijk}^{2\omega}$ менее чувствительны к изменению температуры и внешнего электрического поля, чем восприимчивости $\chi_{ijk}^{2\omega}$ [57].

Используя термодинамический формализм, можно получить следующую связь между коэффициентами $f_{ijkl}^{2\omega}$ и $\delta_{ijkl}^{2\omega}$ [104]:

$$f_{ijkl}^{2\omega} = \chi_{ii}^{2\omega} \chi_{jj}^{\omega} \chi_{kk}^{\omega} \chi_{ll}^0 \cdot \delta_{ijkl}^{2\omega}, \quad (13)$$

где $\chi_{ii}^{2\omega}$, χ_{jj}^{ω} , χ_{kk}^{ω} , χ_{ll}^0 - линейные восприимчивости на частотах 2ω , ω и $\omega = 0$ в сильном постоянном электрическом поле в главной системе координат кристалла. Из выражения (13) становится понятным, почему в $BaTiO_3$ наблюдается корреляция полевой зависимости интенсивности ВГ с полевой зависимостью низкочастотной диэлектрической проницаемости [55].

В кристаллах $SrTiO_3$ и $KTaO_3$ исследована индуцированная ГВГ под воздействием электрического поля, а в $SrTiO_3$ и под воздействием одноосного давления [59-61]. В этих кристаллах методом индуцированной ГВГ получены диаграммы индуцированного СЭ-состояния [59].

С целью электрооптической подстройки условий синхронизма проведены исследования влияния ЭО и пьезооптического эффектов на ГВГ в кристаллах KDP и CD^*A [105-107]. Сообщается также [108,109] об электрооптической компенсации самонагрева в процессе ГВГ в кристаллах CDA и CD^*A . Проведение подобных экспериментов в кристаллах типа ABO_3 представляет интерес не только для прикладного применения, но и для применения методики ГВГ вблизи СЭП, где проявление пьезооптического и ЭО-эффектов сильно выражено [11,43]. По нашим сведениям, такие эксперименты пока не проводились.

Мало изучено воздействие радиации на нелинейно-оптические свойства кристаллов (за исключением ADP [110]).

5. Доменная структура сегнетоэлектриков и ГВГ

Эффекты, обусловленные доменной структурой кристалла, можно разделить на две группы:

1) изменение интенсивности ВГ в направлении луча основного излучения;

2) рассеяние света ВГ в боковых направлениях, а также вперед и назад. Следуя Вейнману и Фогту [III], в случае 180° доменов эффективная нелинейная восприимчивость χ^{NL} записывается как:

$$\chi^{NL}(r) = M(r)\chi_0^{NL}, \quad (I4)$$

где χ_0^{NL} - нелинейная восприимчивость монокристалла, $M(r)$ - модуляционная функция, которая зависит от структуры доменов. В дальнейшем, согласно [III], интенсивность ВГ равна:

$$J^{(2\omega)} \sim |M(\bar{q})|^2, \quad (I5)$$

где $M(q)$ - Фурье-трансформация модуляционной функции $M(r)$, а волновой вектор $\bar{q}$ связан с волновыми векторами основного излучения $\bar{k}^{(1)}$ и излучения ВГ $\bar{k}^{(2)}$ выражением:

$$\bar{q} = \bar{k}^{(2)} - 2\bar{k}^{(1)}. \quad (I6)$$

В случае ламинарной структуры 180° доменов в угловом распределении интенсивности ВГ выделяются пики интенсивности ВГ, которые связаны с соответствующими компонентами тензора нелинейной восприимчивости [I, III]. По измерениям индикатрисы ВГ можно определить средние толщины доменов, которые больше 0,1 мкм [III].

Влияние доменной структуры на ГВГ в $BaTiO_3$ рассмотрено в работе Миллера [35], в которой для объяснения экспериментальных результатов использована модель 180° доменов.

В $BaTiO_3$ и $KNbO_3$ наблюдалось 10-кратное увеличение сигнала ВГ по сравнению с монокристаллом [20], что вызвано согласованием фаз основной волны и волны ВГ в периодической структуре доменов. Влияние степени монодомен-

ности на ГВГ в кристаллах НБН изучалось в работе [112]. Интересные эксперименты с точки зрения изучения аномалий вблизи СЭП проведены на кристаллах триглицинсульфата [104]. Авторами этой статьи исследована ГВГ у кристаллов *ТГС* в параэлектрической фазе (HNC , $2/m$). Измерения выше T_K (49°C) проводились в направлении синхронизма в полярной фазе, что существенно увеличило сигнал ГВГ по сравнению с сигналами в направлениях, не имеющих синхронизма. Кроме того, в *ТГС* такого рода синхронизм наблюдается выше T_K до 90°C [104]. Резко выраженная температурная зависимость интенсивности ГВГ в ЦС-фазе объясняется существованием остаточных доменов.

При переполаризации СЭ-кристалла электрическим полем важную роль играют доменные процессы [11, 43], что сказывается на интенсивности ГВГ. В цикле переполаризации ГВГ исследовалась в кристаллах *ТГС* [113-115], *BaTiO₃* [35, 55, 49], *NaN₂O₂* [116], *NaNH₄SeO₄·2H₂O* [117]. Наиболее интересные результаты получены для *ТГС*, в котором наблюдалась инверсия петель гистерезиса $J^{(2\omega)}(E)$ в случае синхронизма относительно петель $J^{(2\omega)}(E)$ вблизи состояния синхронизма [114].

Ценную информацию о деталях доменного строения СЭ- и АСЭ-кристаллов, а также поликристаллов (керамики) могут дать исследования под микроскопом ГВГ [43, 87-91].

Выводы

Эксперименты по ГВГ в кристаллах типа *ABO₃* показали, что в методическом плане ГВГ является чувствительным индикатором структурных изменений, происходящих при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, а также под воздействием внешних факторов. В ряде случаев при изучении критических явлений вблизи СЭП методика ГВГ дает принципиально новые результаты, однозначное получение которых другими средствами затруднено. Здесь следует отметить выявление несоразмерных фаз, наблюдение особых доменных структур и изучение особенностей centrosymmetricheskikh фаз.

К настоящему времени созрела необходимость постановки более детальных исследований ГВГ в кристаллах типа ABO_3 . Следует провести измерения интенсивности ВГ в центросимметричных и антисегнетоэлектрических фазах кристаллов типа перовскита. Необходимо развитие отдельных разновидностей методики ГВГ, таких как микроскопия второй оптической гармоники при одновременном исследовании других физических свойств, неупругое рассеяние ВГ. Подробное изучение ГВГ при внешних воздействиях (электрическое поле, гидростатическое и аксиальное давление, облучение) имеет первостепенное как прикладное, так и методическое значение.

Автор благодарен проф. В.Я.Фрицсбергу и доц. Т.Б.Романовскому за постоянное внимание к работе и критическое обсуждение рукописи данной статьи, а также Р.В.Страдиль за помощь при сборе информации для настоящего обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vogt H. Study of Structural Phase Transitions by Techniques of Nonlinear Optics. - Appl.Phys., 1974, vol.5, p.85-96.
2. Рез И.С. Кристаллы с нелинейной поляризуемостью. - Усп.физ.наук, 1967, т.93, вып.4, с.633-674.
3. Рез И.С. Роль кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков в развитии квантовой электроники. - В кн.: Титанат бария. М., 1973, с.110-118.
4. Рез И.С. О некоторых кристаллохимических основах поиска эффективных материалов для рабочих тел элементов систем оптической обработки информации. - В кн.: Свойства материалов, используемых в устройствах оптоэлектроники. Красноярск, 1975, с.10-45.
5. Bergman J.G., Kurtz S.K. Nonlinear Optical Materials. - Materials Science and Engineering, 1969/70, vol.5, p.235-250.
6. Kielich S. Nonlinear Optical and Electro-Optical Properties of Dielectrics and Ferroelectrics. - Ferroelectrics, 1972, vol.4, p.257-282.

7. Byer R.L. Nonlinear Optical Phenomena and Materials. - An. Review of Materials Science, 1974, vol.4, p.147-190.
8. Shen Y.R. Recent Advances in Nonlinear Optics. - Rev. of Modern Physics, 1976, vol.48, No.1, p.1-32.
9. Ахманов С.А., Хохлов Р.В. Проблемы нелинейной оптики. М., 1964. 295 с.
10. Бломберген Н. Нелинейная оптика. М., 1966. 424 с.
11. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., 1971.
12. Цернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика. М., 1976. 261 с.
13. Vogt H. Study of Disordered Crystals by Optical Second Harmonic Generation. - Phys. status solidi, b, 1973, vol.58, p.705-714.
14. Vogt H. Study of Long and Short Range Order in Ferroelectrics by Optical Second Harmonic Generation. - Ferroelectrics, 1974, vol.7, p.103-104.
15. Смоленский Г.А., Исупов В.А., Клиторов С.А., Трепачков В.А., Шин Н.К. Состояние физики сегнетоэлектричества. - Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1979, вып. I, с.5-39.
16. Денуче Ф., Ламбер М., Левелю А.М., Гинье А. Кристаллы с неполностью упорядоченной структурой. - Кристаллография, 1971, т.16, вып.6, с.1140-1149.
17. Фрицберг Б.Я. Особенности явлений в области сегнетоэлектрического фазового перехода у кристаллов со структурой перовскита. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т.235. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, с.5-43.
18. Jerphagnon J. Invariants of the Third-Rank Cartesian Tensor: Optical Nonlinear Susceptibilities. - Phys. Rev. B: Solid State, 1970, vol.2, No.4 p. 1091-1098.
19. Шалдин Ю.В. Вычисление спонтанной поляризации одноосных пьезоэлектриков по результатам оптических измерений. - Физ. твердого тела, 1977, т.19, вып.6, с.1580-1589.
20. Стефанович С.Д., Веневцев Д.Н. Методика исследования генерации второй гармоники в микромонокристаллах и ее применение к сегнетоэлектрикам *BaTiO₃* и *LiNbO₃*. - Кристаллография, 1975, т.20, вып.4, с.775-782.

21. Singh S., Remeika J.P., Potopowicz J.R., Nonlinear Optical Properties of Ferroelectric Lead Titanate. - Appl.Phys.Lett., 1972, vol.20, No.3, p.135-137.
22. Levine B.F. Electrodynamical Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities. - Phys.Rev. Lett., 1969, vol.22, No.15, p.787-790.
23. Мейснер Л.Б. К микроскопической теории квадратичной восприимчивости кристаллов на оптических частотах. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1975, т.69, вып.6(12), с.2101-2109.
24. Стефанович С.Ю., Мейснер Л.Б. Нелинейная оптическая восприимчивость сегнетоэлектриков группы титаната баярия. - Кристаллография, 1977, т.22, вып.2, с.242-247.
25. Kurtz S.K., Robinson F.N. A Physical Model of the Electrooptic Effect. - Appl.Phys.Lett., 1967, vol.10, No.2, p.62-65.
26. Levine B.F. Bond-Charge Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities for Various Crystal Structures. - Phys.Rev.B: Solid State, 1973, vol.7, No.6, p.2600-2626.
27. Levine B.F. Origin of the Unusual Dependence of the Nonlinear Optical Susceptibility on Bond Length for Ionic Ferroelectrics. - Phys.Rev.B, 1974, vol.10, No.4, p.1655-1664.
28. Dick B.G., Overhauser A.W. Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. - Phys.Rev.B: Solid State, 1958, vol.112, No.1, p.90-103.
29. Борн М., Хуан К. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958. 488 с.
30. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М., 1977. 280 с.
31. Phillips J.C., Van Vechten J.A. Nonlinear Optical Susceptibilities of Covalent Crystals. - Phys.Rev., 1969, vol.183, p.709-715.
32. Jeggo C.R., Boyd G.D. Nonlinear Optical Polarizability of the Niobium-Oxygen Bond. - J.Appl.Phys., 1970, vol.41, No.6, p.2741-2743 (Comm.).
33. Bergman J.G., Crane G.R. Structural Aspects of Nonlinear Optics: Optical Properties of KIO_3 and Its Related Iodates. - J.Chem.Phys., 1974, vol.60, No.6, p.2470-2474.

34. Bergman J.G. Molecular Mechanics of the Ferroelectric to Paraelectric Phase Transition in Barium Titanate. - Inorg.Chem., 1976, vol.15, No.7, p.1743-1744.

35. Miller R.C. Optical Harmonic Generation in Single Crystal BaTiO_3 . - Phys.Rev., 1964, vol.134, No.5A, p.A1313-A1319.

36. Bergman J.G. Molecular Mechanics of the Ferroelectric to Paraelectric Phase Transition in LiNbO_3 Via Optical Second Harmonic Generation. - Chem.Phys.Lett., 1976, vol.38, No 2, p.230-233.

37. Bergman J.G. Molecular Mechanics of the Ferroelectric to Paraelectric Phase Transition in LiTaO_3 Via Optical Second Harmonic Generation. - J.Amer.Chem.Soc., 1976, vol.(98:4), p.1054-1055.

38. Bergman J.G., Crane G.R. Molecular Structure and Mechanics of phase Transitions Via Optical Second Harmonic Generation. - Bull.Amer.Cer.Soc., 1976, vol.21, II, No.1, p.55.

39. Bergman J.G., Crane J.R., Turner E.H. The Tetragonal Deformation of the TiO_6 Octahedron in Ferroelectric PbTiO_3 . - J.Solid.State Chem., 1977, vol.21, p.127-133.

40. Дорожкин Л.М., Кизель В.А., Шигорин В.Д., Шипуло Г.П. Дисперсия квадратичной оптической восприимчивости кристаллов ниобата лития и ниобата бария натрия. - Письма в ЖЭТФ, 1976, т.24, вып.6, с.363-366.

41. Di Domenico M., Jr., Wemple S.H. Calculation of the Nonlinear Optical Coefficients in Oxygen - Octahedra Ferroelectrics. - Appl.Phys.Lett., 1968, vol.12, No.10, p.352-355.

42. Di Domenico M., Jr. and Wemple S.H. Oxygen-Octahedra Ferroelectrics. I. Theory of Electro-Optical and Nonlinear Optical Effects. - J.Appl.Phys., 1969, vol.40, No.2, p.720-734.

43. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М., 1973. 472 с.

44. Трунов Н.Н., Бурсиан Э.В. Неустойчивость среды по отношению к волнам конечной длины. - В.кн.: Сегнетоэлектрики. Л., 1978, с.31-47.

45. Vogt H., Happ H. The Temperature Dependence of the Optical Nonlinear Susceptibility of Sodium Nitrite. - Phys.status solidi, b, 1971, vol.44, p.207-216.

46. Kurtz S.K., Perry T.T. A Powder Technique for the Evolution of Nonlinear Optical Materials. - J.Appl. Phys., 1968, vol.39, No.8, p.3798-3813.
47. Singh S. - In: Handbook of Lasers, Cleveland, 1972, p.489-507.
48. Таблицы физических величин. Справочник. М., 1976. 1008 с.
49. Miller R.C., Kleinman D.A., Savage A. Quantitative Studies of Optical Harmonic Generation in CdS, BaTiO₃ and KH₂PO₄ Type Crystals. - Phys.Rev.Lett., 1963, vol.11, No.4, p.146-149.
50. Горелик В.С., Максимов О.П., Митин Г.Г., Сушинский М.М. Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники в титанате бария. - Физ.твердого тела, 1973, т.15, вып.6, с.1688-1692.
51. Арабидзе А.А., Чантурия Г.Ф., Кокоева В.П. Генерация второй оптической гармоники в кубической фазе BaTiO₃. - Оптика и спектроскопия, 1971, т.31, вып.4, с.656-656.
52. Митин Г.Г., Горелик В.С., Мацинашвили В.Н., Сушинский М.М. Исследование фазовых переходов в титанате бария методом второй оптической гармоники. - Физ.твердого тела, 1974, т.16, вып.5, с.1261-1264.
53. Ortahn L., Schwalbe C., Vogt H. Study of Centrosymmetric Crystal Phases by Optical Second Harmonic Generation. - Ferroelectrics, 1976, vol.12, p.189-190.
54. Dougherty J.P., Kurtz S.K. A Second Harmonic Analyzer for the Detection of Non-Centrosymmetry. - J.Appl. Cryst., 1976, vol.9, pt.2, p.145-158.
- ✓ 55. Либертс Г.В., Романовский Т.Б. Электрически индуцированная ГВГ в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках. - Тезисы докладов 9 Всесоюзной конференции по когерентной и нелинейной оптике. Л., 1978, ч.1, с.215.
56. Смоленский Г.А., Крайчик Н.Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., 1968. 184 с.
57. Fujii Y., Sakudo T. Electric-Field-Induced Optical Second-Harmonic Generation in KTaO₃ and SrTiO₃. - Phys.Rev. B: Solid State, 1976, vol.13, No.3, p.1161-1167.
58. Levine B.F. Comment on "Electric-Field Induced Optical Second-Harmonic Generation in KTaO₃ and SrTiO₃". - Phys.Rev. B: Solid State, 1976, vol.13, No.11, p.5102-5104.

59. Сакудо Т., Фуджий Е. Теория связевых зарядов и индуцированная генерация второй гармоники в окислах типа перовскита. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, с.517-521.
60. Fujii Y., Uwe H., Unoki H., Sakudo T. Second Harmonic Generation in Stress-Induced Ferroelectric SrTiO_3 . Acta crystallogr., 1972, vol.A28, Suppl., p.230-231.
61. Фуджий Е. Сакудо Т. Оптические и диэлектрические свойства SrTiO_3 и KTaO_3 . - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, с.493-500.
62. Либертс Г.В., Стефанович С.Ю. Генерация второй гармоники в керамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном. - В кн.: Электрооптическая керамика. Рига, 1977, с.199-207.
63. Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н. Использование метода генерации второй гармоники оптического излучения для выявления и изучения материалов с сегнето- и антисегнето-электрическими свойствами. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, с.537-547.
64. Фукуда Т., Уемацу Я. Генерация второй гармоники излучения АИГ-Nd лазера в нелинейно-оптическом кристалле KNbO_3 . - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, с.548-554.
65. Uematsu Yutaka. Nonlinear Optical Properties of KNbO_3 Single Crystals in the Orthorhombic Phase. - Jap.J. Appl.Phys., 1974, vol.13, No.9, p.1362-1368.
66. Miller R.C., Savage A. Temperature Dependence of the Optical Properties of Ferroelectric LiNbO_3 and LiTaO_3 . - Appl.Phys.Lett., 1969, vol.9, No.4, p.169-171.
67. Nash F.R., Bergman J.G., Boyd G.D., Turner E.H. Optical Nonlinearities in LiJO_3 . - J.appl.Phys., 1969, vol.40, No.13, p.5201-5206.
68. Crane G.R. The Symmetry of the Rhombohedral Phase of KJO_3 . - Zeitschrift fur Kristallographie, 1975, Bd.141, S.312-313.
69. Byer R.L., Harrib S.E., Kuizenga D.J., Young J.P. Nonlinear Optical Properties of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ in the Tetragonal Phase. - J.Appl.Phys., 1969, vol.40, No.1, p.444-445.
70. Дзюджин Л.М., Кизель В.А., Кузьминов Д.С., Шигорин В.Д., Шипуло Г.П. Дисперсия квадратичной восприимчивости чистота баристронция и их структура. - Квантовая Электроника, 1977, т.4, № 1С, с.2266-2268.

71. Воронов В.В., Кузьминов Ю.С., Осико В.В., Прохоров А.М. Диэлектрические и электрооптические свойства кристаллов ниобата бария-натрия-калия, генерация второй гармоники. - Квантовая электроника, 1976, т.2, № 3, с.525-528.

72. Toledano J.C., Schaeck J. Diffused Ferroelastic Phase Transitions in Barium Sodium Niobate. - Solid State Commun., 1975, vol.16, p.1101-1104.

73. Капышев А.Г., Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н., Кацнельсон Л.М. Выращивание и исследование монокристаллов антисегнетоэлектрика со структурой пироклора $Pb_{2/3}Li_{1/3}Nb_{3/2}O_6$. - Кристаллография, 1976, т.21, вып.4, с.838-840.

74. Захаров И.А., Кустов Е.Ф., Лощенов В.В., Силичев О.О., Стефанович С.Ю., Дмитриев В.Г., Веневцев Ю.Н. Нелинейные и спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов Ag_2O с псевдоперовскитовой структурой. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1978, т.42, № 12, с.2534-2538.

75. Popolitov V.T., Ivanova L.A., Stephanovitch S.Yu., Chetehkin V.V., Lobachev A.N., Venetsev Yu.N. Ferroelectrics ABO: Synthesis of Single Crystals and Ceramics; Dielectric and Nonlinear Optical Properties. - Ferroelectrics, 1974, vol.8, p.519-520.

76. Diaz J.A., Cross L.E. Temperature Dependence of Second Harmonic Generation Signal in $SrBi_2Ta_2O_{10}$ and $BaBi_2Ti_2O_{10}$. - Ferroelectrics, 1977, vol.17, p.405-407.

77. Miller R.C., Nordland W.A., Ballman A.A. Nonlinear Optical Properties of $Pb_3Ge_3O_{11}$. - Ferroelectrics, 1974, vol.7, p.109-111.

78. Miller R.C., Nordland W.A., Ballman A.A. Nonlinear Optical Properties of Ferroelectric $Pb_3Ge_3O_{11}$. - Optics Commun., 1972, vol.6, No.2, p.210-212.

79. Мицуи Т., Ито К., Хироцу Ш., Яамано К., Савада Ш. Изменение генерации второй гармоники при фазовых переходах в некоторых кристаллах с радикалами. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, № 3, с.555-561.

80. Бесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. 248 с.

81. Frölich D., Sondergeld M. Experimental Techniques in Two-Photon Spectroscopy. - J.Phys.B: Scientific Instruments, 1977, vol.10, p.761-766.

82. Berghman J., Kurtz S.K. Maker Fringes: a Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals. - J.Appl.Phys., 1970, vol.41, No.4, p.1667-1681.

83. Okada M., Takazawa K., Teiri Sh. Interference Method of Accurate Determination of the Relative Magnitude of Nonlinear Optical Coefficients. - J.Appl.Phys., 1977, vol.48, No.1, p.205-208.

84. Филимонов А.А., Суворов В.С., Рез И.С. Исследование генерации второй гармоники излучения ОКГ в мелкодисперсных кристаллических средах. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1969, т.56, вып.6, с.1512-1523.

85. Bethea C.G. Experimental Technique of dc Induced SHG in Liquids: Measurement of the Nonlinearity of CH_2I_2 . - Appl.Opt., 1975, vol.14, No.6, p.1447-1451.

86. Vallade M. Simultaneous Measurements of the Second Harmonic Generation and of the Birefringence of KH_2PO_4 Near its Ferroelectric Transition Point. - Phys. Rev.B: Solid State, 1975, vol.12, No.9, p.3755-3765.

87. Hallwirth R., Christensen P. Nonlinear Optical Microscopic Examination of Structure in Polycrystalline ZrSe. - Optics Commun., 1974, vol.12, No.3, p.318-322.

88. Hallwirth R., Christensen P. Nonlinear Optical Microscope Using Second Harmonic Generation. - Appl.Opt., 1975, vol.14, No.2, p.247-248.

89. Sheppard C.J.R. The Scanning Optical Microscope. - Laser+Electro-Optik, 1978, No.2, p.46-48.

90. Gannaway J.N., Sheppard C.J.R. Second-Harmonic Imaging in the Scanning Optical Microscope. - Optical and Quantum Electronics, 1978, vol.10, p.435-439.

91. Steinbrener S., Jahn J.R. The Order-Disorder Phase Transition in NH_4Cl : a New Investigation by Means of Optical Second Harmonic Generation at Atmospheric Pressure. - J. Phys.C: Solid State Phys., 1978, vol.11, p.1337-1349.

92. Vogt H., Neumann G. Hyper-Rayleigh Scattering in Disordered Sodium Nitrate. - Phys.stat. solidi, b, 1978, vol.86, p.615-620.

93. Balagurov B.Ya., Vaks V.G. Critical Hyper-Raman Scattering in Ferroelectrics. - Solid State Commun., 1978, vol.26, p.571-574.

94. Ахманов С.А. Нелинейная оптика: новые результаты и проблемы. - Природа, 1978, №9, с.15-25.

95. Yemeda Y., Shirane G., Linz A. Study of Critical Fluctuations in BaTiO_3 by Neutron Scattering. - Phys. Rev., 1969, vol.177, No.2, p.848-857.

96. Гаврилов В.Н., Золотоябко Э.В., Иолин Е.М. Дифракция мессбауэровского излучения на монокристалле BaTiO_3 в окрестности точки Кюри. - Письма в ЖЭТФ, 1978, т.28, вып.6, с.381-385.

97. Александров К.С., Втюрин А.Н., Шабанов В.Ф. О генерации второй оптической гармоники в несоразмерных фазах кристаллов. - Письма в ЖЭТФ, 1978, т.28, вып.3, с.153-156.

98. Iizumi M., Axe J.D., Shirane G., Shimaoka K. Commensurate-Incommensurate Phase Transformation and Induced Ferroelectricity in K_2SeO_4 . - Bull.Amer.Cer.Soc., 1976, vol.21, II, No.3, p.292.

99. Санников Д.Г., Леванюк А.П. Феноменологическая теория фазовых переходов неполярная-несоразмерная-полярная фаза в селенате калия K_2SeO_4 . - Физ.твёрдого тела, 1978, т.20, вып.4, с.1005-1012.

100. Асланян Т.А., Леванюк А.П. О возможности несоразмерных фаз в сегнетоэлектриках типа BaTiO_3 . - Физ.твёрдого тела, 1978, т.20, вып.11, с.3336-3340.

101. Асланян Т.А., Леванюк А.П. Критические точки Лифшица. - Физ.твёрдого тела, 1978, т.20, вып.3, с.804-808.

102. Бурсиан Э.В., Валл А.Б., Трунов Н.Н. Неустойчивые модулированные структуры вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. - Физ.твёрдого тела, 1977, т.19, вып.6, с.1890-1892.

103. Фрицберг В.Я., Звиргада Ю.В. Процесс перестройки структуры кристалла BaTiO_3 при кубически-тетрагональном фазовом переходе. - Физ.твёрдого тела, 1977, т.19, вып.9, с.1770-1773.

104. Суворов В.С., Сонин А.С. Генерация второй гармоники в кристаллах триглицинсульфата. - Ж.эксперим.и теор. физ., 1968, т.54, вып.4, с.1044-1050.

105. Adams N.I., Barret J.J. 5A6-Electric Field Control of 90° Phasematching in KDP. - IEEEJ of Quantum Electronics, 1966, vol.QE-2, No.9, p.430-435.

106. Андреев Р.Б.; Волосов В.Д. Генерация второй гармоники вблизи температуры Кюри в кристалле *KDP*. - Оптика и спектроскопия, 1965, т.39, вып.1, с.146-149.
107. Hon D.T. Electro-Optic and Piezo-Optic Tuning of Second-Order Nonlinear Processes in Crystals. - J.Appl Phys., 1978, vol.49(1), p.396-402.
108. Sato Iakuzo. Laser Heating Effect on Second Harmonic Generation in QDA and QDA. - J.Appl. Phys., 1977, vol.48, No.7, p.3120-3121.
109. Hon D.T. Electrooptical Compensation for Self-Heating in QDA During Second-Harmonic Generation. - IEEE J of Quantum Electronics. 1976, vol.QE-12, No.2, p.148-151.
110. Kuczyński W. The Effect of Defects on the Non-linear Optical Properties of ADP-Crystals. - Acta Phys. Pol., 1975, vol.48, No.3, p.409-417.
111. Weinmann D., Vogt H. Second Harmonic Light Scattering by Laminar Ferroelectric Domains. - Phys.stat. solidi, a, 1974, vol.23, p.463-472.
112. Воронов В.В., Жариков Е.В., Кузьминов Д.С., Осико В.В., Тобис В.И., Шумская Л.С. Влияние степени монокристалличности на генерацию второй гармоники и электрооптические свойства кристаллов ниобата бария-натрия. - Физ.твёрдого тела, 1974, т.13, вып.1, с.162-166.
113. Сонин А.С., Суворов Б.С. Влияние доменной структуры на генерацию второй гармоники в кристаллах триглицин-сульфата. - Физ.твёрдого тела, 1968, т.10, вып.4, с.1031-1035.
114. Dolino G., Łajzerowicz J., Vallade M. Second Harmonic Generation and Scattering by Ferroelectric Domains in Triglycine Sulphate. - Solid State Commun., 1969, vol.7, p.1005-1009.
115. Dolino G., Łajzerowicz J., Vallade M. Second-Harmonic Light Scattering by Domains in Ferroelectric Triglycine Sulphate. - Phys.Rev., B, 1970, vol.2, No.6, p.2194-2200.
116. Vogt H., Weinmann D. Optical Second Harmonic Generation During Ferroelectric Polarization Reversal. - Phys.stat. solidi, a, 1972, vol.14, p.501-510.
117. Александров К.С., Анистратов А.Т., Зубанова Л.П., Кабанов И.С., Шабанов В.Ф. Нелинейные оптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов $KaNH_4SeO_4 \cdot 2H_2O$. - Автоматизация, 1976, № 5, с.28-30.

Статья поступила 8 мая 1979 года.

АДДИТИВНОСТЬ ПЕРИОДОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТОБ ВАРИЯ И СТРОНЦИЯ

Л.А.Шабанов
НИИ физики твердого тела АГУ им.Петра Стучки

Рентгеноструктурным методом исследована выполнимость и степень отклонения от правила Вегарда (аддитивность межплоскостных расстояний) в пяти системах твердых растворов на основе титанатов бария и стронция. В ряде исследованных систем обнаружено отрицательное отклонение от правила аддитивности. Установлено, что выполнимость и степень отклонения от правила Вегарда мало зависят от температуры, при которой проводятся определения периодов решетки. Показано, что наблюдаемые отклонения от правила Вегарда качественно объясняются в рамках теории парного взаимодействия Турне.

Сущность проблемы аддитивности межатомных расстояний при образовании твердых растворов типа замещения

Согласно правилу Вегарда [1,2], период решетки твердого раствора взаимного замещения двух компонентов (1 и 2) с одинаковой (или близкой) структурой и периодами элементарной ячейки a_1 и a_2 должен линейно изменяться в зависимости от концентрации этих компонентов x_1 и x_2 , выраженных в молярных долях:

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2 \quad (1)$$

Нередко высказывались мнения, что более удовлетворительным было бы применение аналогичной зависимости на основе атомных объемов V :

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (2)$$

В 1956 году Зен [3] опубликовал это предположение в виде нового "правила", исходя из соображения, что вряд ли следует ожидать выполнения правила Вегарда при большой разнице атомных объемов компонентов.

Экспериментальная проверка выполнимости "правил" Вегарда и Зена показывает, что указанные зависимости являются скорее редкими исключениями, чем строгими законами. Действительно, примеры, в которых правило Вегарда строго выполняется, в наиболее изученных в настоящее время металлических бинарных твердых растворах, составляют лишь несколько процентов из всех экспериментально изученных веществ [4].

Тем не менее предпринимались и предпринимаются многочисленные попытки теоретически сформулировать необходимые условия выполнения правила Вегарда, а также рассчитать и предсказать наблюдаемые отклонения от указанной зависимости. Последнее обусловлено несомненной теоретической и практической важностью вопроса, поскольку до сих пор для определения микроскопических характеристик твердых растворов нередко априори пользуются выражениями (1) или (2), что зачастую приводит к неверным результатам и ошибочным заключениям.

В качестве конкретных примеров сошлемся на три физические проблемы, для успешного решения которых сведения о выполнимости или степеней отклонения от правила Вегарда имеют исключительно важное значение.

1. Общеизвестен метод определения типа твердого раствора из сравнения экспериментально определяемой ρ_s и теоретической плотности материала ρ_r . В последнем случае в выражение для ρ_r входит величина $\alpha(x)$. Совершенно ясно, что априорное использование выражения (1) по данным чистых компонентов может привести к ошибочным заключениям.

2. В ряде работ по теории образования твердых растворов (см. обзор [5] и работу [6] исследовалось влияние отклонений равновесных межатомных расстояний от правила Вегарда на величину теплот образования $\Delta H_{см}$ неорганических твердых растворов. (Как известно, в основу классических работ Вазашерны [7] по расчету теплот образования двойных твердых растворов заложено предположение о выполнимости правила Вегарда.) Расчеты показывают, что даже небольшие отклонения от правила Вегарда значительно влияют на величину отдельных составляющих $\Delta H_{см}$ [5].

Автором работы [6] показано, что в случае чисто ионного типа связи для расчета $\Delta H_{см}$ с хорошим приближением правило Вегарда все-таки применимо даже в случаях, когда экспериментальная зависимость значительно отклоняется от линейной, однако в случае других типов химической связи выводы [6] вряд ли достаточно обоснованы. Распространено мнение, что отрицательные отклонения от правила Вегарда ("сжатие" решетки) ведут к отрицательным значениям теплот образования твердых растворов, а положительные отклонения ("расширение" решетки) - к положительным значениям $\Delta H_{см}$.

3. Наконец, нельзя не отметить значение исследований зависимостей $\alpha(x)$ для теоретической интерпретации концентрационных зависимостей различных характеристик спонтанно поляризованного состояния (см., напр., [8]).

Необходимо заметить, что систематическое теоретическое и экспериментальное исследование выполнимости правила Вегарда для сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) до сих пор не проводилось, за исключением работы [9], посвященной некоторым частным вопросам теоретического расчета параметра элементарной ячейки для сложных окислов со структурой перовскита. Развита метод расчета концентрационной зависимости параметров решетки перовскитных СЭТР. Предпринята попытка формулировки условий, при которых должна наблюдаться линейная зависимость среднего параметра решетки a от концентрации x компонентов раствора. В частности, сделан вывод, что зависимость $\alpha(x)$ должна быть линейной в случае любых изовалентных замещений в СЭТР со структурой перовскита. Последнее утверждение следует рассматривать критически, поскольку, вопреки утверждению авторов [9], оно не подтверждается целым рядом экспериментальных данных. (Более подробный анализ работы [9] проводится ниже.)

В свете вышеизложенного вполне понятна теоретическая и практическая ценность дальнейшего экспериментального исследования выполнимости правила Вегарда для перовскитных СЭТР. Уместно сразу отметить, что экспериментальные исследования целесообразно проводить для возможно более широкого

интервала концентраций, так как по данным нашей работы [10] в пределах концентраций до 30 мол.% замещающего компонента правило Вегарда выполняется для довольно многих СЭТР с отклонением $\Delta a/a$ не более 0,3%. Последнее означает, что количественные отклонения от правила Вегарда в данном случае невелики, и что обуславливает необходимость применения прецизионных методов определения параметров элементарной ячейки: абсолютная погрешность измерения не должна превышать $\pm 0,0001-0,0003 \text{ \AA}$.

В настоящей работе будут рассмотрены два вопроса. Во-первых, экспериментальное выявление степени выполнения правила Вегарда в твердых растворах на основе титанатов бария и стронция. Во-вторых, возможность интерпретации наблюдаемых концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки на основе некоторых достаточно обоснованных теоретических соображений.

Для успешного решения последнего вопроса целесообразно кратко остановиться на исходных представлениях, лежащих в основе теоретического анализа выполнимости правила Вегарда.

Теоретические представления о концентрационных зависимостях параметров элементарной ячейки твердых растворов замещения

Теоретическому анализу экспериментально наблюдаемых концентрационных зависимостей параметра элементарной ячейки подвергались твердые растворы замещения с самыми различными типами структурных компонентов. Известны работы, посвященные упомянутой проблематике, в которых изучались металлические твердые растворы [11-13], щелочно-галогидные твердые растворы с ионным типом связи [14-16], твердые растворы полупроводников с ковалентным типом химической связи [17], СЭТР [9, 10], органические твердые растворы [18].

Анализ указанных работ выявляет три основных направления в предпринимаемых попытках теоретического описания

зависимости межатомных расстояний в твердом растворе от концентрации вводимого компонента:

1. Концепция атомных объемов. [3,19]. В основу подхода положены чисто геометрические понятия объемов структурных составляющих. По существу это хорошо известная элементарная модель твердых шаров, которая автоматически постулирует выполнимость правила Зена. Имеются попытки объяснения нередко наблюдаемых отклонений от указанного правила [19], однако ясно, что упомянутый подход является слишком грубым упрощением при анализе свойств СЭТР, так как при изоморфном замещении в СЭТР наблюдаются заметные изменения в характере взаимодействия структурных элементов, поэтому понятие неизменного атомного или ионного объема входящих в СЭТР элементов в данном случае лишено достаточно четкого физического смысла.

Можно лишь отметить, что при данном рассмотрении закон Вегарда является простым следствием закона Ретгерса - Зена в приближении

$$\frac{V_1 - V_2}{V_1} \ll 1. \quad (3)$$

2. В литературе широко представлены различные варианты так называемой упругой модели [20-23]. Сущность подхода заключается в применении приближения, в котором реальное взаимодействие структурных составляющих твердого раствора заменяется рассмотрением взаимодействия растворимого компонента с матрицей, реальные свойства которой аппроксимируются усредненными подходящим образом свойствами континуума. Применялись различные варианты теории упругости - первого порядка [20], более высокие приближения [21], учитывались также особенности упорядочения структурных элементов [11] и их электронное строение [13], однако в методическом плане данный подход, по-видимому, следует все-таки рассматривать скорее как стремление провести достаточно обоснованную классификацию обширного экспериментального материала для металлических твердых растворов, чем как попытку дать серьезную теоретическую интерпретацию особенностей концентрационных зависимостей межатомных расстояний при взаимном замещении структурных элементов.

Совершенно очевидно, что в СЭТР, свойства которых обуславливает тонкий баланс сил близко- и дального действия, учет одних лишь упругих взаимодействий не может служить достаточно прочной основой для интерпретации экспериментальных данных.

Гнейднер [22] на основании анализа 269 систем двойных металлических твердых растворов пришел к выводу, что ни одна из известных в настоящее время моделей, основанных на теории упругости, не обладает ни достаточной надежностью, ни преимуществами перед остальными. Это еще раз подтверждает, что главный фактор (или факторы), ответственный за отклонение от закона Вегарда, при вышеуказанном подходе не выявляется.

3. Наиболее перспективным способом теоретического описания зависимостей постоянной решетки твердых растворов от концентрации компонентов является учет истинного характера взаимодействия между структурными элементами твердого раствора. Одна из первых попыток такого рода для металлических твердых растворов была предпринята Фурнэ [11]. В основе теории Фурнэ лежит так называемая модель парного взаимодействия структурных составляющих твердого раствора.

Согласно этой модели потенциальная энергия кристалла выражается суммой энергий взаимодействия между попарно взятыми атомами или ионами.

Равновесное межатомное расстояние твердого раствора выражается при таком подходе следующей формулой:

$$a = \frac{x_1 \alpha_1 a_1 + x_2 \alpha_2 a_2}{x_1 \alpha_1 + x_2 \alpha_2} \quad (4)$$

где x_1, x_2 - молярные концентрации компонентов, a_1, a_2 - соответствующие межатомные расстояния для чистых компонентов, α - силовая постоянная в разложении потенциальной энергии по степеням смещения из состояния равновесия в гармоническом приближении.

Как показывает расчет [11], соотношение (4) можно преобразовать в форму:

$$a = \frac{x_1 a_1 + x_2 C a_2}{x_1 + x_2 C}, \quad (5)$$

куда входит величина

$$C = \frac{a_2}{\beta_2} \cdot \frac{\beta_1}{a_1}, \quad (6)$$

где β — изотермическая сжимаемость, определяемая из выражения

$$\frac{d^2 E}{dV^2}_{V=V_0} = \frac{1}{V_0 \beta}, \quad (7)$$

E — энергия кристаллической решетки.

Для определенности здесь и далее индекс "1" относится к компоненту твердого раствора, имеющему меньший параметр элементарной ячейки.

Анализ соотношения (5) показывает, что правило Вегарда выполняется при условии $C = 1$; значения $C > 1$ соответствуют положительным, а $C < 1$ — отрицательным отклонениям от правила Вегарда.

Отметим, что условие $C = 1$ для вывода правила Вегарда следует не только из рассмотренных представлений теории Фурнэ, но также из аналогичных расчетов, выполненных авторами работы [15] для щелочно-галогидных твердых растворов. Условие $C = 1$ выводится также в теории, развиваемой авторами работы [24] для вычисления теплот образования щелочно-галогидных твердых растворов. Аналогичные критерии определения знака отклонения от правила Вегарда следуют также из результатов работы [20], основанной на применении теории упругости первого порядка, однако выполнимость правила Вегарда при таком подходе вытекает из тривиального требования равенства атомных объемов и изотермических сжимаемостей β обоих компонентов, что еще раз подчеркивает ограниченный характер применимости теории упругости для теоретической интерпретации особенностей изменения межатомных расстояний при образовании твердого раствора.

Анализ соотношения (5) указывает также на интересную возможность оценки величин сжимаемостей кристаллов. Если два вещества образуют твердый раствор типа замещения, то, измеряя экспериментально концентрационную зависимость параметра элементарной ячейки и определяя значение C , можно вычислить сжимаемость одного из компонентов по формуле (6). Аналогично, используя экспериментальные значения параметров решетки, проводятся оценки значения сжимаемости твердых растворов определенного состава по данным одного из чистых компонентов.

Теория Фурне дает также выражение, позволяющее количественно оценить максимальное отклонение экспериментально наблюдаемой концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки от правила Вегарда (линейная зависимость):

$$\Delta a = (a_1 - a_2) \frac{\sqrt{C} - 1}{\sqrt{C} + 1} \quad (8)$$

Следует сразу отметить, что, на наш взгляд, развитая Фурне теория является методически несколько непоследовательной, так как переход от выражения (4), содержащего микроскопические параметры, к соотношению (5) неявно подразумевает замену микроскопически определенных взаимодействий некоторыми упрощенными и усредненными характеристиками, описываемыми макроскопическим параметром β .

Саркисовым [13] предпринята попытка объяснить характер изменения параметров решеток неорганических и органических твердых растворов от их состава при помощи представлений об электронном газе. На основании указанных представлений получено уравнение, позволяющее определить знак и порядок отклонения параметров решеток твердых растворов от правила Вегарда. Показано, что знак и величина отклонения параметров решеток твердых растворов от закона аддитивности находятся в функциональной зависимости от электронных структур атомов компонентов, а также от различия в кристаллических структурах твердых растворов и их компонентов. Проверка теории [13] на ряде металлических сплавов показана.

да удовлетворительное согласие с экспериментом, однако применение развитого Саркисовым подхода для СЭТР и твердых растворов с ионным типом связи вряд ли оправдано, так как исходные представления теории достаточно обоснованы только для металлических твердых растворов. С этой точки зрения основные постулаты теории Фурне представляются более общими, хотя несомненно, что в последовательной теории концентрационных зависимостей параметра элементарной ячейки необходим учет электронных свойств компонентов твердого раствора.

Нельзя не упомянуть также попытку авторов работы [18] вычислить параметры элементарной ячейки твердых растворов, исходя из явного аналитического представления потенциала взаимодействия пар атомов или ионов твердого раствора в форме:

$$\varphi_{12} = \frac{A_{12}}{r_{12}^m} + \frac{B_{12}}{r_{12}^n} \quad (9)$$

С учетом ряда допущений относительно зависимости коэффициентов B_{ij} от концентрации получено следующее выражение для равновесного расстояния ρ_{12} пары взаимодействующих структурных элементов i, j :

$$\rho_{12,12}^r = \rho_{12,12}^r \frac{A_{11}}{A_{12}} x_1 + \rho_{12,12}^r \frac{A_{22}}{A_{12}} x_2 \quad (10)$$

где $r = n - m$, а индексы 11, 22, 12 относятся к чистым компонентам и твердому раствору с концентрацией x_1 ; x_2 , соответственно. При всей своей логической безупречности практическая реализация этого метода в случае СЭТР наталкивается на серьезные затруднения. Даже для наиболее изученных перовскитов $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $SrTiO_3$ нет надежных данных о степени ионности химической связи между отдельными структурными элементами, тем самым выбор параметров A_{ij} , n , m в выражении (10) становится неопределенным.

При вышерассмотренном подходе для чисто ионного типа связи выводится следующая зависимость параметра элементарной ячейки от концентрации [18]:

$$a_n^{n-1} = a_n^{n-1} x_1 + a_{22}^{n-1} x_2. \quad (II)$$

Из рассмотренной теории [18] следует вывод о выполнении правила Вегарда для любых металлических твердых растворов, что явно не соответствует наблюдаемым экспериментальным фактам (см. выше). По-видимому, аналитическое описание потенциала взаимодействия в виде степенных зависимостей не учитывает определенные особенности баланса сил, ответственных за выполнение правила Вегарда в реальных твердых растворах.

Необходимо сделать вывод, что в случае СЭТР последовательный микроскопический подход для теоретического расчета концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки в настоящее время малозффективен.

Интересное компромиссное решение предлагают авторы единственной до сих пор работы [9], посвященной попытке теоретически рассчитать параметры кристаллической решетки твердых растворов сложных окислов со структурой типа перовскита. В аналитическое выражение для "упругой" энергии твердого раствора вводится ряд полуэмпирических микроскопических параметров. Согласно Е.Г.Фесенко [25] каждая катион-анионная пара сложного окисла со структурой перовскита характеризуется двумя параметрами: длиной ненапряженной связи l (равновесное расстояние, соответствующее минимуму парного потенциала) и коэффициентом жесткости этой связи K . Как показано в работе [26] эти параметры в первом приближении можно считать постоянными для данной пары атомов в любых соединениях, относящихся к одному структурному типу. Равновесному состоянию кристалла отвечает минимум "упругой" энергии (в аналитическое выражение которой входят величины l и K), возникающей вследствие отличия катион-анионных расстояний в кристалле от соответствующих длин ненапряженных связей.

Подробный расчет, приведенный в работе [9], показывает, что в общем случае перовскитного твердого раствора $(A'A'')(B''B'')O_3$ отклонение от линейной зависимости

$$\alpha = \alpha(ABO_3) + [\alpha(A'B'O_3) - \alpha(ABO_3)] X \quad (I2)$$

зависит от соотношения между параметрами

$$f_1 = K_A K_B - K_A K_{B'} \quad (I3)$$

и

$$f_2 = \frac{\partial K_A K_B}{\partial K_A + K_B} \left(\frac{l_A}{\sqrt{2}} - l_B \right) - \frac{\partial K_A K_{B'}}{\partial K_{A'} + K_{B'}} \left(\frac{l_{A'}}{\sqrt{2}} - l_{B'} \right), \quad (I4)$$

а отклонения от закона Вегарда с точностью до членов первого порядка по концентрации X выражаются в виде

$$\Delta_1 = \frac{d\alpha}{dX} \Big|_{X=0} - \operatorname{tg} \alpha = \frac{f_1 f_2}{(4K_A + K_B) K_A K_B}, \quad (I5)$$

$$\Delta_2 = \operatorname{tg} \alpha - \frac{d\alpha}{dX} \Big|_{X=1} = \frac{f_1 f_2}{(4K_{A'} + K_{B'}) K_A K_B}, \quad (I6)$$

$$\text{где} \quad \operatorname{tg} \alpha = \alpha(A'B'O_3) - \alpha(ABO_3) - \quad (I7)$$

угловой коэффициент линейной зависимости (I2).

Исходя из выражений (I3-I7) в [9] формулируются три независимых условия, при выполнении каждого из которых параметр решетки твердого раствора α должен изменяться в соответствии с правилом Вегарда.

1. Оба чистых компонента твердого раствора имеют не-напряженные катион-анионные связи, т.е. отношение $t = l_A / \sqrt{2} l_B = 1$ для обоих компонентов (данное условие фактически соответствует случаю, когда взаимодействие замещающих ионов с их окружением не отличается от взаимодействия для замещающих ионов).

2. Для жесткостей катион-анионных связей компонентов раствора выполняется соотношение $f_1 = 0$.

3. Длины ненапряженных связей и жесткости связей таковы, что $f_i = 0$ при $f \neq I$ и (или) $f' \neq I$.

Первое условие выполняется для следующих компонентов $KTaO_3$, $KNbO_3$, $SrCrO_3$, $SrMnO_3$, $SrCoO_3$, $BaSnO_3$, $LaAlO_3$ [9]. Для анализа двух других условий необходимо знать жесткость катион-анионных связей. В цитированной работе [9] рассматривается приближение, в котором жесткости катион-кислородных связей считаются пропорциональными валентностям катиона и обратно пропорциональными его координационному числу по кислороду. Отсюда следует, что при любых изовалентных замещениях в СЭТР перовскитной структуры выполняется условие $f_i = 0$ и следует ожидать также выполнимость правила Вегарда.

К последнему утверждению следует отнестись критически. Вопреки приводимым авторами [9] экспериментальным данным, в целом ряде случаев изовалентного замещения наблюдаются достаточно большие отклонения от правила Вегарда (анализ приведенных в [9] данных различных исследователей затруднен из-за отсутствия ссылок на методику измерения и экспериментальные погрешности. Неправомерной кажется также проведенная экстраполяция зависимостей $\alpha(x)$ для больших областей концентраций для отдельных СЭТР, ссылки на экспериментальные исследования которых приводятся в упомянутой работе). Отметим, что сами авторы указывают на случаи, в которых наблюдается отклонение от линейной зависимости $\alpha(x)$ при изовалентных замещениях ионов, например, в СЭТР $(Pb\ Ba)TiO_3$ [27] и $(Pb, Sr)TiO_3$ [28, 29]. В работе [10] также наблюдалось отрицательное отклонение от правила Вегарда для СЭТР $(Ba, Sr)TiO_3$. Ссылка на особенности строения незаполненной электронной оболочки свинца, как на причину исключения из сформулированного в [9] правила, лишь подчеркивает ограниченность примененного в указанной работе приближения, в котором жесткости связей считаются зависящими только от валентности катиона и координационного числа по кислороду.

Таким образом, можно заключить, что вопрос об учете взаимодействия структурных элементов в перовскитах еще не решен в той мере, чтобы теоретически предсказать концент-

рационные зависимости параметра элементарной ячейки по данным исходных компонентов. Приводимые в работе [9] условия выполнимости правила Вегарда (I3) и (I4) в настоящее время трудно применимы для уверенных количественных оценок, что отмечается также самими авторами работы [9].

Тем не менее, внимание заслуживает интересный вывод работы [9] о возможных типах отклонения от правила Вегарда для перовскитных сложных окислов. Анализ выражений (I5) и (I6) указывает на возможность либо выпуклых ($\frac{da}{dx} < 0$), либо вогнутых ($\frac{da}{dx} > 0$) отклонений, исключая возможность S-образного отклонения, наблюдаемого, например, в некоторых твердых растворах с ковалентным типом связи [I7]. Указанный вывод полностью подтверждается результатами нашей работы [I0], а также экспериментальными данными настоящего исследования.

Из приведенного выше рассмотрения следует, что известные в настоящее время подходы не могут служить удовлетворительной базой для количественного теоретического описания концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки СЭТР со структурой перовскита. Если изучать концентрационные зависимости $a(x)$ в СЭТР со структурой перовскита на достаточном удалении от области ФП, то, очевидно, в первом приближении можно попытаться использовать результаты теории Фурнэ. (В дальнейшем будет показано, что наличие сегнетоэлектрического ФП мало влияет на свойства зависимостей $a(x)$, по крайней мере для исследованных СЭТР.) Тем самым можно предположить, что выбор фиксированной температуры, при которой определяется зависимость $a(x)$ не имеет принципиального значения для исследования выполнимости правила Вегарда.

Наибольшего отклонения от правила Вегарда следует ожидать в СЭТР с наибольшей сегнетоустойчивостью [8] (содержащих $PbTiO_3$, $BaTiO_3$), так как взаимодействие структурных элементов здесь более сложное.

Экспериментальные результаты проверки выполнимости правила Вегарда для твердых растворов на основе титанатов бария и стронция

Экспериментальная часть работы осуществлялась на дифрактометре ДРОН-2.0. Методика, применявшаяся при расчете параметров элементарной ячейки, описана в работе [10]. Особенно тщательно нами контролировалась однофазность исследованных составов, так как в работе [33] обнаружено, что небольшие добавки ионов Ba^{4+} и Zr^{4+} стабилизируют неперовскитные фазы $Ba_2Ti_5O_{12}$ и $Ba_2Ti_9O_{20}$. Для всех исследуемых составов вполне надежно установлена однофазность образцов, использованных в дальнейших исследованиях.

Полученные нами концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки при $T = const$ подчиняются следующим закономерностям.

Для всех исследованных составов наблюдается монотонное изменение параметра перовскитной ячейки в зависимости от количества вводимого компонента (рис.1).

Степень отклонения от правила Вегарда обычно количественно характеризуется величиной параметра отклонения [21]:

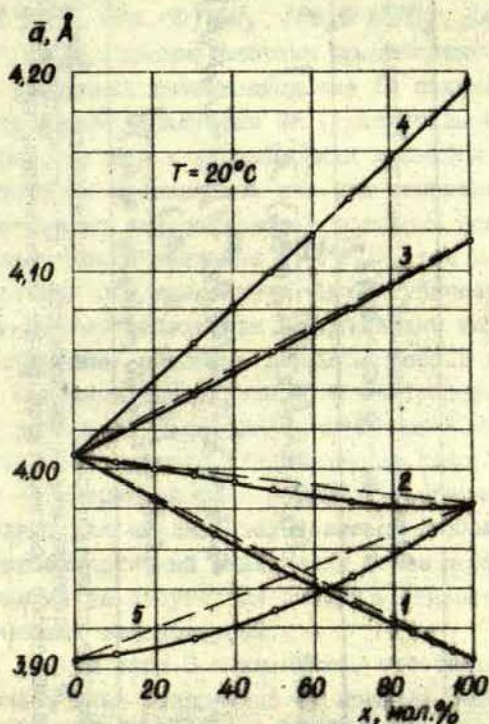
$$g = (a - a_0) / [(a_2 - a_1) \lambda_2] , \quad (18)$$

где a_0 - значение параметра решетки в предположении выполнимости правила Вегарда

$$a_0 = a_1 + \lambda_2 (a_2 - a_1) . \quad (19)$$

Другой способ количественной характеристики отклонения от правила Вегарда применен в работе [9] - см. формулы (15) и (16).

В таблице I приводится сводка известных из литературы теоретически полученных выражений для предсказания выполнимости или степени отклонения от правила Вегарда в твердых растворах типа замещения, исходя из данных для чистых компонентов. Для удобства сравнения аналитических вы-



Р и с. 1. Концентрационная зависимость среднего параметра элементарной ячейки $\bar{a} = \sqrt[3]{V}$ в некоторых системах сегнетоэлектрических твердых растворов при температуре $T = 20^\circ\text{C}$.
 1 - $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$; 2 - $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$; 3 - $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$; 4 - $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$; 5 - $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$ (данные для монокристаллов BaZrO_3 согласно [30] обозначены $\bullet$).

ражений, приводимых различными авторами, в качестве количественного параметра отклонения от правила Вегарда приводится величина $\Delta a = y(a_2 - a_1)x_2$.

Для количественной характеристики отклонений от правила Вегарда целесообразно исследовать по возможности более широкий интервал концентраций замещающих компонентов.

Т а б л и ц а I

Теоретические значения величины отклонения от правила Вегарда,
рассчитанные на основе различных модельных представлений

Исходные теоретические представления применяемой модели	Величина отклонения от правила Вегарда $\Delta a = y (a_2 - a_1) x_2$
Теория упругости первого порядка [20]	$x_1(a_2 - a_1)(\beta_1/\beta_2 - 1) / \left[\frac{1 + \beta_1}{2(1 + 2\beta_1)} \cdot \frac{\beta_1}{\beta_2} + 1 \right]$
Модель парного взаимодействия [II]	$x_2(a_2 - a_1) \left[(a_2\beta_1/a_1\beta_2)^{1/2} - 1 \right] / \left[(a_2\beta_1/a_1\beta_2)^{1/2} + 1 \right]$
Модель упругих шаров* [23]	$x_1 x_2 a_2 - a_1 \left[\frac{4/3 \cdot \mu_1 (\beta_1 - \beta_2)}{1 + 4/3 \cdot \mu_1 (x_2/\beta_1 + x_1/\beta_2)} \right]$

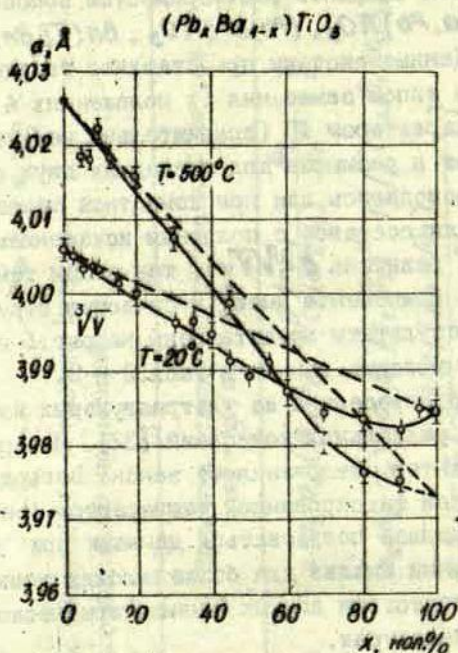
* П р и м е ч а н и е. Выражение справедливо для $x_2 \ll 1$. В приведенных выражениях a - значение параметра решетки, β - изотермическая сжимаемость, β - коэффициент Пуассона, μ - модуль сдвига. Правила индексов соответствуют ранее оговоренным, параметр y соответствует определению (18).

С этой целью было проведено исследование пяти систем СЭТР, обладающих полной взаимной растворимостью компонентов - $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Ba, Pb)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$,

$Ba(Ti, Zr)O_3$. Данные системы представляют твердые растворы как с различным типом замещения (в положениях А и В), так и с различным характером ФП (сравнительно четкие для первых трех случаев и размытые для последних двух систем). Исследования проводились как при комнатной температуре (в данном случае для составов с полярным искажением структуры рассматривалась величина $a = \sqrt{V}$), так и при температурах, при которых оба компонента имеют кубическую структуру. Экспериментальные результаты представлены на рис.1 и 2, а соответствующие числовые данные в табл.2 и 3.

Значения β определены из ультразвуковых измерений методом резонанса радиальных колебаний [32]. Интересно отметить, что характер отклонения от закона Вегарда мало зависит от избранной фиксированной температуры (рис.2), что позволяет для анализа пользоваться данными при $T = 20^\circ C$, так как аналогичный анализ для более высоких температур затруднен из-за отсутствия данных о неизотермической сжимаемости при высоких температурах.

Данные табл.3 показывают, что теория Фурнэ правильно объясняет знак отклонения от правила Вегарда, а в отдельных случаях - $(Sr, Pb)TiO_3$, $Ba(Ti, Sn)O_3$ - дает даже неплохое количественное совпадение с экспериментом. Единственный случай резкого расхождения представляет система $(Pb, Ba)TiO_3$. Как известно, взаимодействие структурных элементов в СЭТР $(Pb, Ba)TiO_3$ носит особо сложный характер [8,27]. Это обусловлено, по-видимому, свойствами структурных составляющих (высокая поляризуемость и особенности строения незаполненной электронной оболочки ионов Pb^{2+} , особенности динамики кристаллической решетки $PbTiO_3$ - высокая степень взаимодействия акустических и оптических мод колебаний). Указанные особенности, учет которых в рамках модели парного взаимодействия, разумеется, затруднителен, очевидно, приводят к дополнительному увеличению сжимаемости кристаллической решетки при замещении $Pb^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$, что в конечном счете при-



Р и с. 2. Концентрационная зависимость параметра $\bar{a} \cdot \sqrt[3]{V}$ для твердого раствора $(Ba_{1-x} Pb_x)TiO_3$.

а) при температуре $T = 20^\circ C$; б) при температуре $T = 500^\circ C$ (• - данные работы [31]; ◊ - наши данные).

водит к отрицательному отклонению от правила Вегарда. Отметим, что экспериментальные данные настоящей работы еще раз подтверждают наличие значительного "зажатия" кристаллической решетки СЭТР с большим содержанием $PbTiO_3$ [С].

В заключение отметим, что наши результаты опровергают вывод работы Зена [3], согласно которому выполнимость правила Вегарда более вероятна при меньшей разности численных значений параметров обоих компонентов. В нашем случае наименьшее отклонение от правила аддитивности наблюдается именно в случаях большой разницы размеров элементарных ячеек.

Т а б л и ц а 2

Параметры теории Фурнэ для некоторых сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита
($T = 20^{\circ} \text{C}$)

Состав	$a, \text{\AA}$	$\beta \cdot 10^{12}, \text{н}^2/\text{н} [32]$	$a/\beta, \text{н}/\text{н}$
BaTiO_3	$4,0065 \pm 0,0003$	1,12	3,58
PbTiO_3	3,9849	1,51	2,64
SrTiO_3	3,9044	0,62	6,30
BaSnO_3	4,1159	1,55	3,05
BaZrO_3	4,1935	1,32	3,18

Т а б л и ц а 3

Сравнение экспериментально наблюдаемых отклонений от правила Вегарда с рассчитанными по теории Фурнэ

Система СЭТР	$C = \frac{a_2}{\beta_2} \cdot \frac{\beta_1}{a_1}$	$\Delta a_{\text{рассч}}, \text{\AA}$	$\Delta a_{\text{эксп}}, \text{\AA}$
$(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$	0,568	-0,0143	-0,0056
$(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$	0,419	-0,0172	-0,0145
$(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$	1,356	+0,0016	-0,0065
$\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$	0,852	-0,0044	-0,0040
$\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$	0,904	-0,0045	-0,0012

составляющих СЭТР (системы $Ba(Ti,Sn)O_3$ и $Ba(Ti,Zr)O_3$, см. рис.1 и табл.3). Ограниченное число исследованных систем не позволяет рассматривать указанное свойство в качестве общего правила, тем не менее экспериментально убедительно показано, что размерные эффекты вносят скорее всего второстепенный вклад в особенности взаимодействия между структурными составляющими твердого раствора, приводящих к экспериментально наблюдаемым отклонениям от правила Вегарда.

В ы в о д ы

1. На основе анализа литературных данных рассмотрено современное состояние теории расчета концентрационных зависимостей параметра элементарной ячейки твердых растворов замещения и, в частности СЭТР со структурой перовскита.

2. Экспериментально исследована выполнимость и степень отклонения от правила Вегарда в 5 системах СЭТР на основе титаната бария и стронция. В ряде исследованных систем СЭТР обнаружено отрицательное отклонение от правила Вегарда.

3. Основные особенности концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки СЭТР со структурой перовскита (выполнимость и степень отклонения от правила Вегарда) мало зависят от температуры, при которой проводятся определения периодов ячейки.

4. Сравнение полученных экспериментальных результатов с теоретическими представлениями теории Фурнэ [11], Зена [3] и выводами работы [9] показывает, что наблюдаемые отклонения от правила Вегарда качественно и частично количественно совпадают с рассчитанными по теории Фурнэ.

В заключение автор пользуется возможностью выразить благодарность В.Я.Фрицбергу за просмотр рукописи и полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumerfüllung der Atome. - Z.Phys., 1921, Bd.5, S.17-26.
2. Vegard L., Dale H. Untersuchungen über Mischkristalle and Legierungen. - Z.Kristallogr., 1928, Bd.67, S.148-162.
3. Zen B. Validity of "Vegard's Law". - Amer.Mineralogist, 1956, vol.41, p.523-524.
4. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М., 1977, ч.1, с.216-217.
5. Урусов В.С. Расчеты термодинамических свойств существенно ионных твердых растворов замещения (изоморфных смесей). - В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., 1971, с.62-164.
6. Урусов В.С. Влияние отклонения равновесных межатомных расстояний от правила Вегарда на величину теплот образования неорганических твердых растворов. - Изв.АН СССР. Сер.хим., 1969, № 12, с.2668-2674.
7. Wasastjerna J.A. On the Theory of the Heat of Formation of Solid Solutions. - Soc.Scient.Fenn., Comment.Phys. Math., 1949, vol.15, No.3, p.3-21.
8. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1977, № 2, с.6-27.
9. Дергунова Н.В., Сахненко В.П., Фесенко Е.Г. Расчет параметров кристаллической решетки твердых растворов окислов со структурой типа перовскита. - Кристаллография, 1978, т.23, вып.1, с.94-98.
10. Шебанов Л.А., Фрицберг В.Я. Проверка выполнения правила Вегарда и исследование флуктуаций состава в твердых растворах на основе $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.235, с.131-144.
11. Fournet G. Etude de la Loi de Vegard. - J.Phys.et Rad., 1953, vol.14, p.374-380.

12. Moreen H.A., Taggart R., Polonis D.H. A Model for the Prediction of Lattice Parameters of Solid Solutions. - Metall.Trans., 1971, vol.2, p.265-268.

13. Саркизов Е.С. Изменение параметров решеток твердых растворов от состава и правило Вегарда. - Ж.физ.химии., 1960, т.34, № 2, с.432-439.

14. Ahtee M. Lattice Constants of Some Binary Alkali Halide Solid Solutions. - Amer.Acad.Sci.Fenn., 1969, Ser.A, No.313, p.1-10.

15. Хаав А.А., Мюйрсепп Т.Н. Рентгенографическое исследование твердых растворов *CsI-713* и *RbI-713*. - Изв. высш.учебн.заведений.Физика, 1969, № 6, с.38-41.

16. Slagle O.D., McKinstry M.A. The Lattice Parameter in the Solid Solution KCl-KBr. - Acta crystallogr., 1966, vol.2, p.1013.

17. Fong C.Y., Weber W., Phillips J.C. Violation of Vegard's Law in Covalent Semiconductor Alloys. - Phys.Rev.B: Solid State, 1977, vol.14, No.12, p.5387-5391.

18. Сафронов В.А., Рыженков А.П. Вычисление параметров элементарной ячейки органических твердых растворов. - Изв. высш.учебн.заведений. Физика, 1977, № 6, с.150-153.

19. Aarås S., Chassin D., Colvin R.V. Magnetic Susceptibility, Electric Resistivity and Lattice Parameters of Nickel-Vanadium Solid Solutions. - Phys.status solidi, 1964, vol.7, p.1009-1014.

20. Friedel J. Deviations from Vegard's Law. - Philos. Mag., 1955, vol.46, No.376, p.514-516.

21. R.Muncs. On the Elastic Model for the Deviations from Vegard's Law. - Philos.Mag., 1966, vol.14, No.132, p.1105-1113.

22. Gschneidner K.A., Vineyard G.H. Departures from Vegard's Law. - J.Appl.Phys., 1962, vol.33, No.12, p.3444-3450.

23. Пинес Б.Я. О твердых растворах. I. Модель упругих шаров в применении к твердым растворам и отклонения от правила Вегарда. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1941, т.II, вып.II, с.54-62.

24. Hietala J. Alkali Halide Solid Solutions. II. Heat of Formation of the Sodium Chloride Type. - Amer. Acad.Sci.Fenn., 1963, A6, No.122, p.5-32.

25. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. 248 с.

26. Сахненко В.П., Фесенко Е.Г., Шуваев А.Т., Шуваева Е.Т., Гегузина Г.А. Межатомные расстояния в окислах со структурой типа перовскита. - Кристаллография, 1972, т.17, с.316-322.

27. Веневцев Ю.Н., Бондаренко В.С., Жданов Г.С., Чкалов В.В., Стенбер Н.Г. Аномальные изменения периодов решетки диэлектрических и пьезоэлектрических свойств твердых растворов $(Ba, Pb)TiO_3$. - Кристаллография, 1961, т.6, вып.3, с.375-380.

28. Шебанов Л.А. Рентгенографическое исследование тетрагонально-кубического фазового перехода в твердых растворах $(Pb, Sr)TiO_3$. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т.236, с.145-156.

29. Nomura S., Sawada S. Dielectric Properties of Lead Strontium Titanate. - J.Phys.Soc.Japan, 1955, vol.10, p.108-111.

30. Бабинский А.В., Трепаков В.А., Крайник Н.Н., Мелех Б.А., Смоленский Г.А., Андреев А.А., Казанин М.М. Выращивание и термолюминесценция монокристаллов $BaZrO_3$. - Письма в Ж.техн.физ., 1977, т.3, № 21, с.1159-1161

31. Blend J.A. The Thermal Expansion of Cubic $BaTiO_3$ from 350° C to 1050° C. - Canad.J.Phys., 1959, vol.37, p.417-421.

32. Поликристаллические сегнетоэлектрики. Учебное пособие. Под ред. В.Я.Фрицберга. Рига, 1976. 121 с.

33. Yonker G.H., Kwestroo W. The Ternary Systems $BaO-TiO_2-SnO_2$ and $BaO-TiO_2-ZrO_2$. - J.Amer.Ceram.Soc., 1958, vol.41, p.390-394.

Статья поступила 20 марта 1979 года.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ КЕРАМИКИ ЦТСЛ В ОБЛАСТИ ЧАСТОТ МЕХАНИЧЕСКОГО РЕЗОНАНСА

М. П. Озолиньш

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Приведены результаты исследований керамики цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ 10/65/35), в температурном интервале 20–150°С, где структура материала имеет макроскопическую центросимметричность. Показано аномальное увеличение электрооптических коэффициентов при воздействии электрического поля с частотой, вызывающей механический резонанс образца. Помимо электрострикционного резонанса наблюдается и резонанс при воздействии поля с частотой, равной частоте собственных колебаний образца, несмотря на отсутствие макроскопического пьезоэффекта. Температурная зависимость электрооптических коэффициентов, определенных при резонансе, проходит через максимум. Это объясняется изменением электрострикционных свойств и механической добротности в зависимости от температуры.

В в е д е н и е

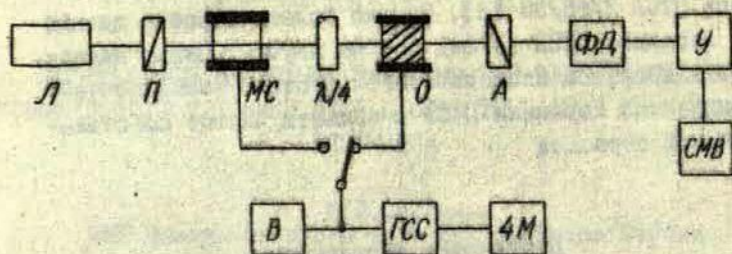
В прозрачной сегнетокерамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном (ЦТСЛ X/65/35; X – содержание лантана в атомарных процентах, 65/35 – отношение цирконий-титан), электрооптические (ЭО) свойства изучены главным образом без учета влияния упругого силового поля на двупреломление. Исследования в импульсных электрических полях с крутыми фронтами нарастания указывают на существенный удельный вклад вторичного ЭО-эффекта (связанного с электрострикционной деформацией) в полный ЭО-эффект в керамике ЦТСЛ 9–10/65/35 [1]. Установленный нами значительный упругооптический эффект и хорошие пьезосвойства керамики ЦТСЛ могут найти практическое применение для модуляции лазерного излучения при управлении электрическим полем на часто-

тах механического резонанса. Бережным и другими указано на увеличение ЭО-эффекта при электрострикционном резонансе образца ЦТСЛ 2/65/35 [2]. Однако более подробно данный эффект в керамике ЦТСЛ до сих пор не изучен. Целью настоящей работы являлось исследование частотных зависимостей ЭО-коэффициентов керамики ЦТСЛ в области частот собственных колебаний образцов

Постановка эксперимента

Изучались образцы керамики ЦТСЛ 10/65/35. Данный состав является наиболее подходящим, поскольку, во-первых, в удобном для исследования диапазоне температур 20-180° С можно проследить за изменением свойств при прохождении размытого фазового перехода, во-вторых, хорошо отработана технология получения керамики ЦТСЛ 10/65/35 высокого оптического качества. Керамика изготавливалась методом двухстадийного горячего прессования (в вакууме с последующей обработкой в воздухе) из сырья, полученного химическим соосаждением. Исследуемые образцы имели форму параллелепипеда, сечением приблизительно 1х1 мм² и длиной (по направлению прохождения светового луча) 3-4 мм. На противоположные грани наносились серебряные электроды. Блок-схема устройства для определения частотных зависимостей ЭО-коэффициентов показана на рис.1. Образец вместе с четвертьволновой пластинкой помещался между скрепленными поляроидами. Направление электрического поля в образце и оси четвертьволновой пластинки составляло 45° по отношению к осям поляроидов. В подобном случае, при малых значениях сдвига фазы, создаваемого электрически управляемым образцом, напряжение на выходе фотодиода прямо пропорционально двупреломлению. Применялось переменное синусоидальное измерительное поле до 300 В·см⁻¹. Усиленный сигнал фотодиода поступал на селективный микровольтметр, выделяющий узкий частотный спектр шириной 1 или 10 кГц.

В качестве калибровочного сигнала для определения ЭО-коэффициентов служил ЭО-отклик модулятора света МЛ-3, в те-



Р и с. 1. Устройство для определения частотных зависимостей электрооптических коэффициентов.

Л - *He-Ne*-лазер, П - поляризатор, МС - модулятор света МЛ-3, $\lambda/4$ - четвертьволновая пластинка, О - образец, А - анализатор, ФД - фотодиод, У - усилитель, СМВ - селективный микровольтметр В6-1, ГСС - генератор стандартных сигналов ГЗ-7А, ЧМ - частотомер, В - вольтметр.

чение измерений попеременно подключаемого вместо образца к генератору. Этим исключались разные побочные эффекты, такие как изменение светопропускания образца в зависимости от температуры, нестабильность интенсивности лазера и чувствительности измерительного тракта. Относительная погрешность определения ЭО-коэффициентов не более $\pm 25\%$.

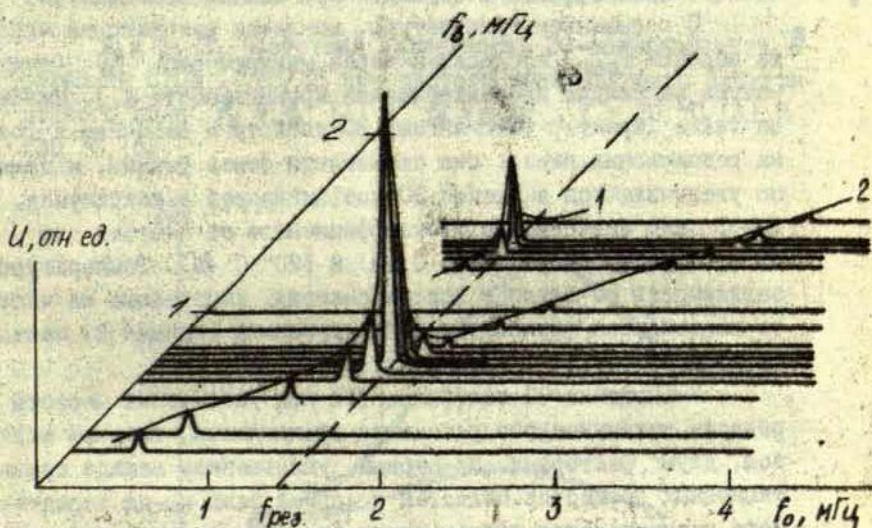
Образец помещался в термостатирующий держатель, позволяющий образцу свободно деформироваться. Температура поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,3^\circ$.

В качестве источника света использовался *He-Ne*-лазер ($\lambda = 0,633$ мкм).

Результаты исследований и их обсуждение

Исследования ЭО-свойств проводились следующим образом. Воздействуя на образец переменным электрическим полем фиксированной частоты, селективным микровольтметром измерялся ЭО-отклик в широком диапазоне частот, что повторялось при различных значениях частоты управляющего сигнала. Экспериментальные результаты для образца с размерами $1,30 \times 1,30 \times 4,10 \text{ мм}^3$ при $T = 20^\circ \text{C}$ показаны на рис. 2.

Керамика ЦТСЛ 10/65/35 во всем исследуемом интервале температур характеризуется отсутствием необратимых процессов поляризации после снятия внешнего электрического поля и в таком состоянии имеет макроскопически centrosymmetрическую структуру из-за разупорядоченного распределения по направлениям полярной оси присутствующих полярных областей.

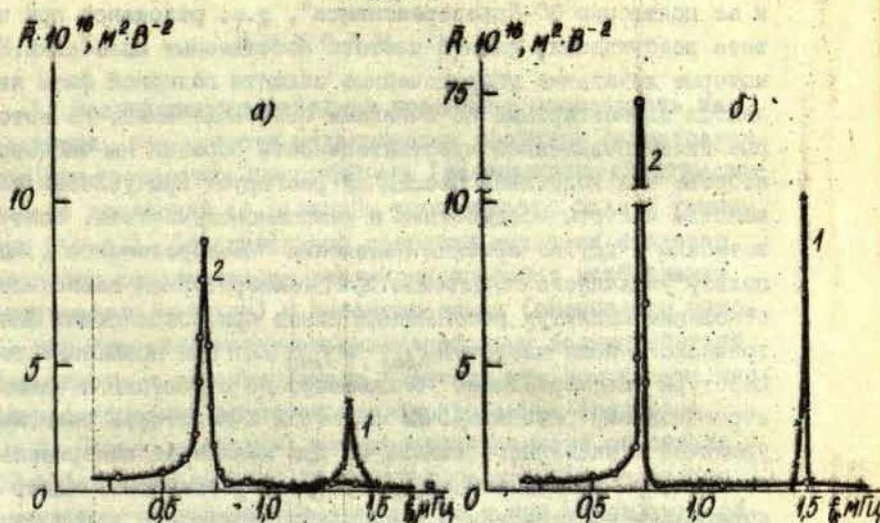


Р и с. 2. Частотная зависимость ЭО-отклика U при различных частотах возбуждения f_0 и детектирования ЭО-отклика f_0 . Амплитуда возбуждающего электрического поля $E = 0,23 \text{ кВ см}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$. 1 - огибающая ЭО-отклика при $f_0 = f_{\text{рез}}$, 2 - при $f_0 = 2f_{\text{рез}}$.

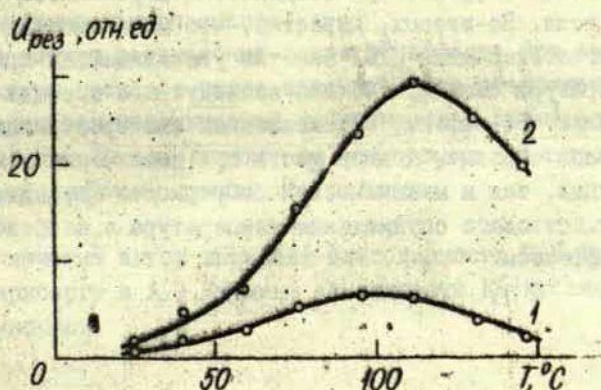
Поэтому в керамике наблюдается квадратичный ЭО-эффект и квадратичная зависимость относительной деформации от поля. Как следствие этого, регистрируемый ЭО-отклик образца наблюдается на удвоенной частоте воздействующего электрического сигнала, а механический резонанс - при воздействии электрического поля с частотой вдвое меньше частоты собственных колебаний. Увеличивая частоту воздействия $f_{\text{в}}$, определяемый на удвоенной частоте ЭО-отклик уменьшается, характеризуясь аномальной при $f_{\text{в}} = f_{\text{рез}}/2$ (огibaющая 2 на рис.2), где $f_{\text{рез}}$ - частота основного толщинного резонанса образца. Повышенная чувствительность вызвана увеличением вклада упругооптического эффекта при резонансе образца. Интересно заметить, что не столь выраженная аномалия наблюдается и при управлении образца сигналом с частотой, равной $f_{\text{рез}}$ (огibaющая 1, рис.2), что противоречит отсутствию макроскопического пьезоэффекта в керамике при данной температуре.

С повышением температуры, меняется резонансная частота образца $f_{\text{рез}}$, проходящая через минимум ниже $T_{\text{и}}$ (температура максимума диэлектрической проницаемости ϵ). Меняется также характер резонансных ЭО-свойств - величина и форма резонансных пиков: они становятся более узкими, и заметно увеличиваются значения ЭО-коэффициентов в максимумах. На рис.3 даны зависимости ЭО-коэффициентов от частоты для ЦТСЛ 10/65/35 при $T = 20^{\circ}\text{C}$ (а) и 130°C (б). Температурные зависимости ЭО-отклика при резонансах, измеренные на частоте воздействия (кривая 1) и на удвоенной (кривая 2) частоте даны на рис.4.

Уменьшение ЭО-коэффициентов при увеличении частоты вне области механического резонанса объясняется, главным образом, двумя факторами. Во-первых, уменьшением вклада ориентационных процессов областей полярной фазы из-за характерного распределения времен релаксации последних в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом [3]. Во-вторых, при частотах выше частот собственных колебаний происходит "захват" образца - исключается вклад вторичного ЭО-эффекта. Полагается также, что области полярной фазы ответственны



Р и с. 3. Частотная зависимость Q -коэффициентов $\bar{Q}$ керамики ЦТСЛ 10/65/35 при частоте возбуждающего электрического поля $f_0 = f_0$ (1) и $f_0 = f_0/2$. $T = 20^\circ C$ (а) и $130^\circ C$ (б).



Р и с. 4. Температурные зависимости Q -отклика при "пьезорезонансе" (1) и при электрострикционном резонансе (2) образца ЦТСЛ 10/65/35.

и за появление ЭО-"пьезорезонанса", т.е. резонанса при частоте возбуждения, равной частоте собственных колебаний. Некоторые локальные упорядоченные области полярной фазы являются элементарными источниками пьезоколебаний, на которые ввиду повышенной чувствительности образца на частотах собственных колебаний последний реагирует при условии равенства частоты воздействия и резонансной частоты. Конечно, возможны и другие причины появления "пьезорезонанса", но в пользу указанного свидетельствует температурная зависимость отношения амплитуд резонансных пиков при воздействии электрического поля частотой $f_{рез}$ и $f_{рез}/2$: при повышении температуры "пьезорезонанс" ослабевает по отношению к электрострикционному резонансу. Наблюдается и некоторая зависимость - увеличение указанного отношения при повышении измерительного поля при низких температурах. Рост резонансных пиков с повышением температуры и прохождение последних через максимум могут быть объяснены наличием двух противоположно изменяющихся процессов. Во-первых, электрострикционные деформации увеличиваются при понижении температуры, подходу со стороны параэлектрической фазы, что увеличивает вклад упруго-оптического эффекта при воздействии переменного электрического поля. Во-вторых, известно, что механическая добротность Q сегнетокерамики ЦТСЛ заметно увеличивается при повышении температуры выше T_M [4] (для исследуемого состава $T_M \approx 70^\circ \text{C}$). Поскольку ЭО-эффект, обусловленный электрострикционным резонансом образца, должен расти при увеличении как электрострикции, так и механической добротности Q , очевидно, должна существовать оптимальная температура с наиболее выраженным эффектом.

В ы в о д ы

1. Разработанная методика позволяет исследовать как ЭО-свойства, так и чисто механические свойства сегнетоэлектриков при отсутствии пьезоэффекта (резонансные спектры, зависимости последних от величины управляющего поля и температуры и т.д.). Положительной стороной методики является возможность использования различных способов возбуждения (электрическим методом) и детектирования (оптическим методом). Это способствует уменьшению побочных взаимодействий возбуждаемого и детектирующего трактов, что при данных частотах исследования представляет определенные трудности.

2. Показано влияние электрострикционного резонанса на ЭО-эффект. Увеличение ЭО-эффекта происходит не только при электрострикционном резонансе, но и при управлении образца электрическим полем с частотой, равной частоте собственных колебаний образца, несмотря на отсутствие макроскопического пьезоэффекта. Предполагается, что одной из причин указанного эффекта являются локальные упорядочения областей полярной фазы, являющиеся элементарными источниками колебаний существенными при резонансе.

3. Амплитуды резонансных пиков ЭО-эффекта при изменении температуры проходят через максимум. Это объясняется влиянием изменения механической добротности и электрострикционных свойств. Сильно выраженное увеличение амплитуд пиков особенно существенно в прикладном аспекте.

В заключение автор выражает благодарность В.Я.Фрицбергу, А.Р.Штернбергу и А.Э.Крумину за полезную дискуссию и просмотр рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Озолиньш М.П. Исследование процесса установления двупреломления и поляризации в прозрачной керамике ЦТСЛ в области квазисегнетоэлектрической фазы. - В кн.: Электро-оптическая сегнетокерамика. Рига, 1977, с.115-126.
2. Бережной А.А., Попов Д.В., Шостнега Т.Н. Об электрострикционнооптических свойствах сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. - Ж.техн.физ., 1977, т.47, № 9, с.1996-1998.
3. Исупов В.А. Релаксационная диэлектрическая релаксация сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1975, т.39, № 6, с.1312-1315.
4. Schmidt G., Beige H., Borchardt G., Cieminski J.V., Roszbach R. Some Special Properties of PLZT Ceramics. - Ferroelectrics, 1978, vol.22, p.683-684.

Статья поступила 16 августа 1979 года.

ОСОБЕННОСТИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В КЕРАМИКЕ ЦТСЛ

В.И.Димза

НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Выявлены температурные зависимости фото- и темновой проводимостей в интервале температур 77-500 К для электрооптической сегнетокерамики ЦТСЛ. Измерены также вольтамперные зависимости темновой проводимости и люксамперные характеристики фотопроводимости. Изучено влияние изменения концентрации лантана на ЦТСЛ и степени восстановления образцов на фото- и темновую проводимости. Полученные результаты интерпретируются в рамках теории сильно легированных и компенсированных полупроводников. Показано, что потенциальные барьеры на границах кристаллитов не влияют на процесс электропроводности.

В в е д е н и е

Актуальность исследования прозрачной сегнетокерамики заключается в перспективе ее применения в оптоэлектронике для создания съетомодулирующих элементов [1]. На сегодняшний день наиболее известными составами электрооптической сегнетокерамики являются твердые растворы на основе цирконата-титаната свинца $Pb(Ti, Zr)O_3$ (ЦТС), модифицированного лантаном $(Pb, La)(Ti, Zr)O_3$ (ЦТСЛ λ , где λ - концентрация лантана в атомарных процентах). Управление световым потоком, проходящим через материал, основывается на эффектах электрически управляемого двупреломления или рассеяния света [1], а также на явлениях фоторефракции [2] и на фотосегнетоэлектрическом эффекте [1]. Физическая природа двух последних, а также обнаруженного в поляризованной керамике ЦТСЛ фотовольтаического эффекта [3] тесно связана с дефектной структурой и полупроводниковыми свойствами материала.

Основные представления о точечных дефектах в окисных

сегнетоэлектриках со структурой перовскита, поставляющих носители зарядов в зону проводимости (или в валентную зону), приведены в [4,5,6,7,8]. Трехвалентный ион лантана, введенный в подрешетку А, действует обычно как донор. Вакансии в подрешетке А играют роль акцепторов, а кислородные вакансии - роль доноров. Учитывая изложенное уравнение электро-нейтральности для зарядовой системы окисла со структурой перовскита, содержащей ионы лантана и свинца в подрешетке А, можно записать [9]:

$$n + [Pb]^- + 2 [Pb]^- = p + [O]^{+} + 2 [O]^{++} + La^{+}, \quad (I)$$

где n и p - концентрация электронов и дырок, соответственно, в зоне проводимости и в валентной зоне, $[Pb]^-$ и $[Pb]^-$ - концентрации однократно и двукратно отрицательно заряженных вакансий свинца, $[O]^{+}$ и $[O]^{++}$ - концентрации однократно и двукратно заряженных вакансий кислорода, La^{+} - концентрация положительных ионов лантана. Вакансии могут существовать и в подрешетке В, однако их концентрация обычно меньше концентрации вакансий в подрешетке А [4,5]. Наличие большой концентрации точечных дефектов в сегнетокерамике ЦТС с добавками лантана должно приводить к повышенной электропроводности. Однако, как показано в [5], электропроводность керамики ЦТС с добавкой лантана намного меньше, чем чистого ЦТС. Авторами [5] это объясняется акцепторно-донорной компенсацией.

Фотоэлектрические свойства прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ исследованы в работах [9,10]. Общим для перечисленных работ является то, что их авторы интерпретировали свои результаты на основе зонного механизма проводимости. Темновая проводимость в ЦТСЛ практически не изучена. Известно только, что она, также как и в ЦТС с добавками лантана, является меньшей, чем в чистом ЦТС.

Целью настоящей работы является изучение вольтамперных, температурных характеристик темновой проводимости, а также люксамперных и температурных зависимостей фотопроводимости в сегнетокерамике ЦТСЛ X. Изучается также влияние

восстановления на полупроводниковые свойства ЦТСЛ. Показано, что экспериментальные результаты можно объяснить на основе теории сильно легированных и компенсированных (СЛК) полупроводников [11, 12, 13, 14, 15, 16]. Обсуждается природа точечных дефектов в ЦТСЛ.

Методика исследований

Определение темновой проводимости (σ_T), фотопроводимости (σ_{ϕ}) и измерений фотовольтаического тока короткого замыкания ($\mathcal{E}_{PV}$) осуществлялось электрометром ЭДМ-05М. Источником воздействующего излучения являлась ксеноновая лампа мощностью 3 кВт. Свет от лампы фокусировался на входную щель монохроматора *SPM-2*. Мощность падающего на образец излучения измерялась калориметрическим измерителем КИМ-1. Пучок света от выходной щели монохроматора при помощи кварцевых линз фокусировался на межэлектродную площадь образца (на керамику методом напыления в вакууме наносились с обеих сторон совмещенные планарные серебряные электроды). Фотоэлектрические свойства исследовались в спектральном диапазоне 0,35–2 мкм и в температурном интервале 77–473 К для σ_{ϕ} и 77–600 К для σ_T . Поглощение образцов измерялось спектрометром "Beckmann". Определение знака носителей заряда осуществлялось по время пролетной методике [34].

Объекты исследования

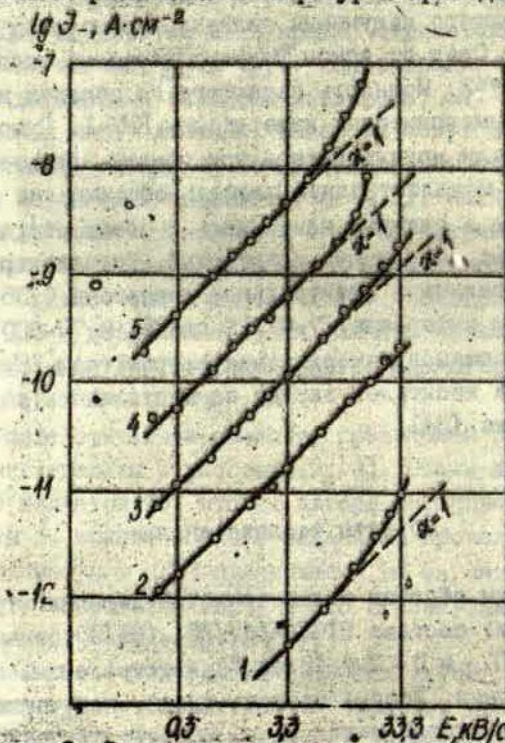
Были изучены образцы мелкозернистой керамики (размер зерна около 2 мкм) состава ЦТСЛ $X/65/35$, (65/35 означает соотношение Zr/Ti , и $0 < X < 13$ ат.%), изготовленные методом горячего прессования. Использовалась шихта, полученная по методу смешивания окисей марки ос.ч. Образцы синтезировались при температуре 800°С. Горячее прессование происходило под давлением 300 кг/см² при температуре 1150°С в течение од-

ного часа. Образцы толщиной 300 мкм получены шлифованием и последующей полировкой алмазной пастой.

Восстановление образцов толщиной 3 мм проводилось в вакууме 10^{-4} - 10^{-5} Торр в течение 1,6 часа при температурах от 400 до 900° С. После процесса восстановления образцы шлифовались и полировались до обычной толщины - 300 мкм.

Экспериментальные результаты

Вольтамперные характеристики (ВАХ) темновой проводимости сегнетокерамики ЦТСЛ 2 в двойном логарифмическом масштабе при пяти различных температурах приведены на рис.1.



Р и с. 1. Вольтамперные характеристики темнового тока для сегнетокерамики ЦТСЛ 2.

1 - при 72 К; 2 - 293 К; 3 - 353 К; 4 - 433 К; 5 - 473 К. Прерывистые прямые отображают зависимость $J \sim E^{\alpha}$, где $\alpha=1$.

В области низких температур $T < 100$ К при $E > 10$ кВ/см наблюдается отклонение от закона Ома: ВАХ являются сверхлинейными; т.е. отклоняются вверх от зависимости $J \sim E^\alpha$, где $\alpha = 1$ (прерывистые прямые на рис.1). При комнатных температурах и выше ВАХ подчиняются закону Ома (кривые 2 и 3 на рис.1), однако при $T > 400$ К ВАХ опять становятся сверхлинейными (кривые 4 и 5 на рис.1). С увеличением температуры напряжение, при котором начинается отступление от закона Ома, уменьшается. Аналогичные зависимости наблюдаются для всех исследованных составов ЦТСЛ X, где $X = 2-13$. В дальнейшем темновая проводимость и фотопроводимость определяются из омического участка ВАХ.

Температурные зависимости темновой проводимости для нескольких составов ЦТСЛ X представлены на рис.2. На зависимости $\lg \sigma_T(\frac{1}{T})$ можно выделить две характерные области: 1) высокотемпературную $T > 320$ К, где проводимость имеет постоянную энергию активации:

$$\sigma_T = \sigma_0 \cdot \exp - \frac{W}{kT}, \quad (2)$$

где k - постоянная Больцмана, σ_0 - темновая проводимость при $T \rightarrow \infty$; 2) низкотемпературную $T < 220$ К, где температурная зависимость темновой проводимости описывается так называемым законом Мотта [11,17]:

$$\sigma_T = \sigma_0' \cdot \exp - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}, \quad (3)$$

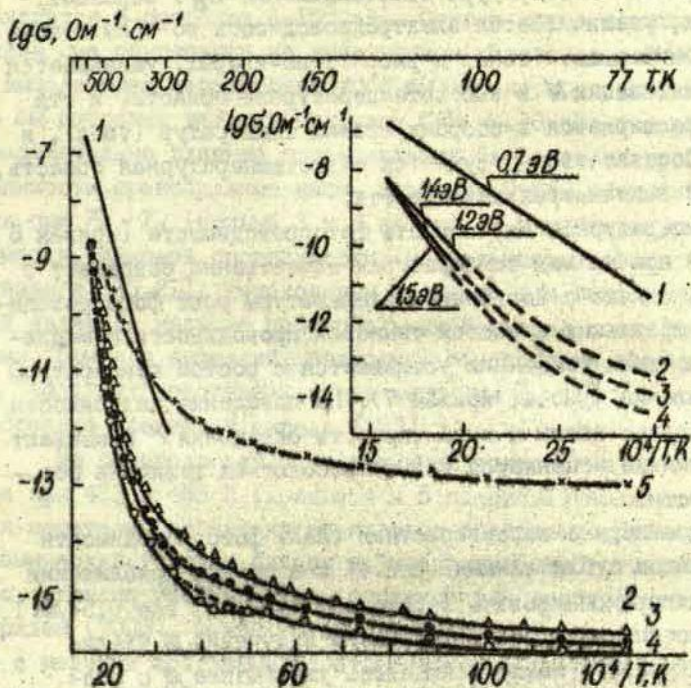
где T_0 - характерная температура.

Во всем исследованном интервале температур темновая проводимость уменьшается с ростом концентрации лантана X в твердых растворах ЦТСЛ X. Кроме того, нижняя температурная граница прямолинейного участка кривой $\lg \sigma_T(\frac{1}{T})$ с ростом концентрации лантана X сдвигается в сторону высоких температур, причем энергия активации электропроводности в этой области также возрастает (табл.и рис.2). Из результатов, приведенных в таблице видно, что аналогичные закономерности имеют место и в других составах системы $Pb(Ti, Zr)O_3$, модифицированной неизовалентными добавками.

Т а б л и ц а

Некоторые величины, характеризующие температурную зависимость емновой проводимости в сегнетокерамике $(Pb,La)(Ti,Zr)O_3$ и ЦТСЛ

С о с т а в	Нижняя температурная граница начала прямолинейного участка зависимости	Энергия активации, оп-ределенная по прямолинейному участку за-висимости	Величина σ_T при 483 К (Ом·см) ⁻¹	Тип носителей заряда	Источник информации и примечания
	$lg \sigma_T (\frac{1}{T})$	$lg E_A (\frac{1}{T}); H, эВ$			
ЦТСЛ 0	≈ 320	0,7	10^{-8}	дырки	Наши данные
ЦТСЛ 2	≈ 450	1,2	$5 \cdot 10^{-11}$	-	-
ЦТСЛ 3	≈ 450	1,4	$6 \cdot 10^{-11}$	-	-
ЦТСЛ 5	≈ 470	1,4	$5 \cdot 10^{-11}$	-	-
ЦТСЛ 8	≈ 470	1,4	$2 \cdot 10^{-11}$	дырки (фото)	[24]
ЦТСЛ 9	≈ 480	1,5	$2 \cdot 10^{-11}$	-	-
ЦТСЛ 10	≈ 490	1,4	$2 \cdot 10^{-11}$	электроны	Наши данные
ЦТСЛ 11	≈ 480	1,5	$1 \cdot 10^{-11}$	электроны	Наши данные
ЦТСЛ 13	≈ 500	1,5	$7 \cdot 10^{-12}$	-	-
	≈ 420	1,1	$\approx 10^{-7}$	дырки	[6]
	≈ 570	1,6	$\approx 10^{-11}$	-	[6]
	≈ 370	1,1	$\approx 10^{-7}$	дырки	[5]
	≈ 570	1,5	$\approx 10^{-11}$	-	[5]
	≈ 570	1,5	$\approx 10^{-11}$	-	[5]
	-	1,4	$\approx 10^{-10}$	-	[18]
	-	1,0	$\approx 10^{-7}$	дырки	[7]
ЦТСЛ 10, $T_B = 500^\circ C$	≈ 490	1,4	$2 \cdot 10^{-11}$	электроны	Наши данные
ЦТСЛ 10, $T_B = 700^\circ C$	≈ 415	1,0	$4 \cdot 10^{-9}$	электроны	
ЦТСЛ 10, $T_B = 800^\circ C$	≈ 310	0,8	$3 \cdot 10^{-6}$	электроны	
ЦТСЛ 10, $T_B = 900^\circ C$	≈ 250	0,6	$1 \cdot 10^{-4}$	электроны	



Р и с. 2. Температурные зависимости темновой проводимости (кривые 1, 2, 3, 4) и фотопроводимости (кривая 5) для ЦТСЛ X: 1 - $X = 0$; 2 - $X = 2$; 3 - $X = 8$; 4 - $X = 13$; 5 - $X = 2$ при $\lambda = 400 \text{ нм}$, $F = 0,1 \text{ В} \cdot \text{см}^{-2}$.

В верхнем правом углу более детально показаны зависимости $\lg \sigma_T(\frac{1}{T})$: непрерывные линии - постоянная энергия активации, прерывистые - убывающая с понижением температуры энергия активации.

При $X \geq 7$ зависимости $\lg \sigma_T(\frac{1}{T})$ обнаруживают аномалии, которые с ростом X сдвигаются в сторону низких температур (кривые 3 и 4 на рис.2). Положение этих аномалий коррелирует со сдвигом интервала температур $T_M - T_n$ размытого фазового перехода [1].

С ростом температуры восстановления (T_B) образцов, во-первых, увеличивается электропроводность во всем температурном интервале (табл. и рис.3); во-вторых, уменьшается энергия активации H в высокотемпературной области, и эта область расширяется в сторону низких температур (табл., и рис.3). Соответственно сужается низкотемпературная область, в которой выполняется закон Мотта.

Температурная зависимость фотопроводимости (кривая 5 на рис.3) при низких температурах качественно совпадает с $\lg G_T(\frac{1}{T})$, однако с повышением температуры рост фотопроводимости по сравнению с ростом темновой проводимости замедляется. Указанная тенденция усиливается с ростом температуры восстановления (рис.4, кривая 7). На поведение зависимости $\lg G_F(\frac{1}{T})$ длина волны и интенсивность освещения F оказывают слабое влияние - меняется только абсолютная величина фотопроводимости.

Люксамперные характеристики (ЛАХ) фотопроводимости ЦТСЛ являются сублинейными (рис.4) и в первом приближении их можно аппроксимировать выражением $G_F \sim F^B$, где $0,5 < B < 1$.

С ростом длины волны падающего излучения λ увеличивается (рис.4). Нами наблюдалось уменьшение B с ростом температуры, что отмечалось также и в [9].

Обсуждение результатов

1. Роль потенциальных барьеров на границах кристаллитов. Согласно существующим представлениям о проводимости поликристаллических материалов вольтамперные характеристики можно разделить на три характерных отрезка [19]: 1) при напряжениях $eU \ll kT$ выполняется закон Ома (где J - число потенциальных барьеров в образце в направлении приложенного поля); 2) вольтамперные характеристики неомичны при напряжениях $kT \leq eU \leq \beta \varphi$ (где J - высота одного потенциального барьера); 3) при $J \gg eU$ слэть выполняется закон Ома, т.е. потенциальные барьеры "сняты" полем. Размер кристаллитов наших образцов в среднем равен 2 мкм. Следовательно, при толщине образца 300 мкм, $J \approx 150$. ВАХ исследовались при температурах от 77 до 473 К (т.е. kT меняется от 0,1 до

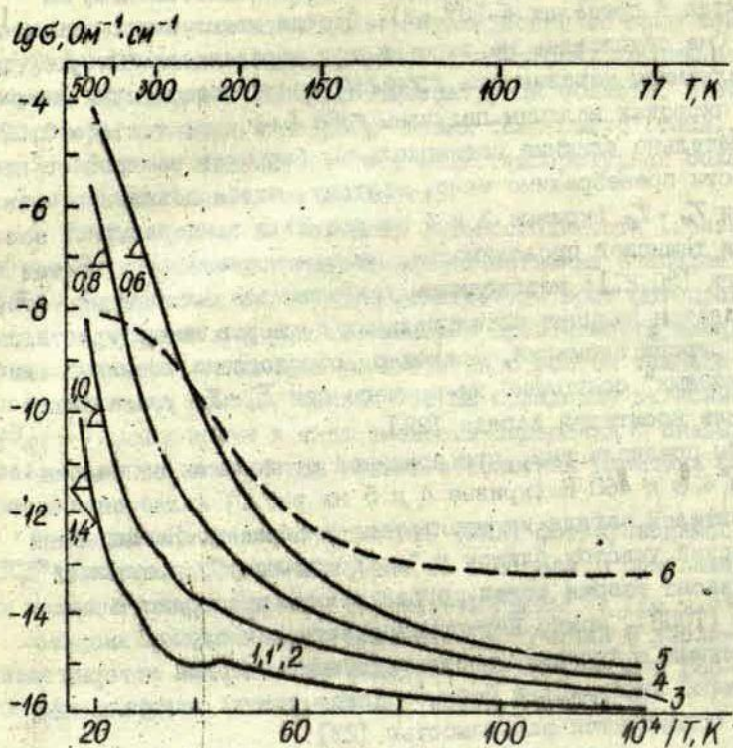
6,1 эВ) и в интервале напряжений от 4 до 10^3 В (т.е. ψ находится в пределах 4- 10^3 эВ). Отсюда можно заключить, что закон Ома обусловлен не выполнением неравенства $\psi \ll \chi kT$, а выполнением неравенства $\chi \psi \ll \psi$, после подстановки вместо ψ цифровых величин получаем $\chi \psi \ll 4 + 10$ эВ, т.е. $\psi \ll 0,026$ эВ. Следовательно, влияние потенциальных барьеров на процесс проводимости пренебрежимо мало. Поэтому, чтобы объяснить аномалии при $T_H - T_H$ (кривые 3 и 4 на рис.2) в температурной зависимости темновой проводимости, нельзя использовать модель Хейванга [20,21]; необходимым условием для выполнения которой является наличие потенциальных барьеров между кристаллитами. Природа аномалий, возможно, обусловлена возникновением "фазонных" состояний, из-за чего при $T_K - T_H$ усиливается рассеяние носителей заряда [22].

Мы предполагаем, что причиной отклонения от закона Ома при 433 и 468 К (кривые 4 и 5 на рис.1) является инжекция носителей заряда из электродов в образец. Наблюдаемый неомический участок близок к "квадратичному", т.е. $J \sim U^2$, что согласно теории токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ), можно интерпретировать как случай изолятора с мелкими ловушками (соответствующие энергии которых расположены выше уровня Ферми). Тогда ток на квадратичном участке описывается зависимостью [23]:

$$J = \frac{q}{8} \mu \epsilon \epsilon_0 \frac{U^2}{d^3} \sigma, \quad (4)$$

где
$$\sigma = \frac{N_c}{N_T} \cdot \exp - \frac{E_T}{kT} \quad (5)$$

N_c - плотность состояний в зоне проводимости, N_T - плотность ловушек, E_T - их энергетическое расстояние от дна зоны проводимости и μ - подвижн.в. (Если ТОПЗ обусловлен инжекцией дырок, то E_T , соответственно, энергия ионизации дырочных ловушек.) По наклону прямой $\ln J \sim \ln U$ определяем из квадратичного участка ВАХ при различных температурах, используя выражение (4), находим $E_T = 1,2$ эВ (принимается, что $\mu \neq f(T)$). С ростом температуры восстановления E_T уменьшается и составляет примерно 0,7 эВ для образцов с $T_b = 900^\circ$ С.



Р и с. 3. Температурные зависимости темновой проводимости (непрерывные кривые) и фотопроводимости (прерывистая кривая) для сегнетокерамики ЦТСЛ 10.

1 - для невосстановленного образца; 1' - $T_B = 400^\circ \text{C}$; 2 - 500°C ; 3 - 700°C ; 4 - 800°C ; 5 - 900°C . Фотопроводимость (6) дана для образца, восстановленного при $T_B = 900^\circ \text{C}$, $\lambda = 400 \text{ нм}$; $I = 0,1 \text{ Вт/см}^2$.

2. Точечные дефекты в сегнетокерамике ЦТСЛ. Как известно из результатов работ [5,7,27], носителями зарядов в ЦТС являются дырки ввиду того, что вакансии в подрешетке А (акцепторы) преобладают над кислородными вакансиями (донорами) - $N_A > N_D$. Таким образом, уравнение электронейтральности для ЦТС можно записать в следующем виде [7]:

$$[Pb^-] + 2 [Pb^{--}] = p + [O^+] + 2 [O^{++}], \quad n \approx 0 \quad (6)$$

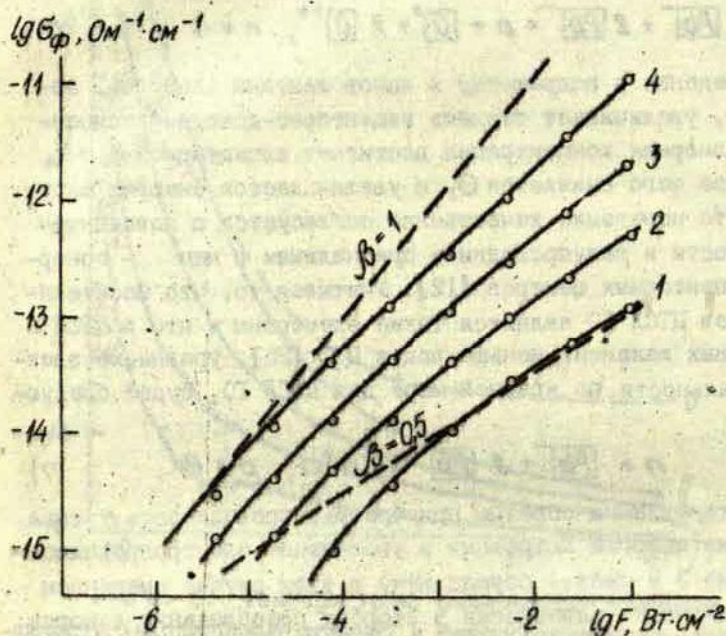
Введение в подрешетку А ионов лантана (доноры), по-видимому, увеличивает степень акцепторно-донорной компенсации: донорная концентрация достигает акцепторной $N_D \approx N_A$ вследствие чего снижается G_T и увеличивается энергия активации. Это поведение качественно согласуется с поведением проводимости в полупроводнике при наличии в нем донорных и акцепторных центров [12]. Учитывая то, что носителями зарядов ЦТСЛ 10 являются также электроны и что в ЦТСЛ кислородных вакансий меньше, чем в ЦТС [25], уравнение электронейтральности, по крайней мере для ЦТСЛ 10, будет следующим:

$$n + [Pb^-] + 2 [Pb^{--}] \approx La^+, \quad p \approx 0 \quad (7)$$

При восстановлении образцы приобретают проводимость n -типа. Уменьшение энергии активации и увеличение электропроводности (см. рис. 3 и табл.) обусловлены в этом случае смещением компенсационного равновесия в сторону преобладания доноров (кислородные вакансии и ионы лантана) над акцепторами (вакансии свинца) - $N_D > N_A$. Соответственно уравнение электронейтральности для восстановленных ЦТСЛ имеет вид:

$$n + [Pb^-] + 2 [Pb^{--}] \approx La^+ + [O^+] + 2 [O^{++}], \quad p \approx 0 \quad (8)$$

Если считать, что донорами в ЦТСЛ являются только ионы La , то, например, для ЦТСЛ 13 концентрация доноров достигает $1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, и концентрация акцепторов (вакансий свинца) достигает того же порядка [4]. Таким образом ЦТСЛ характеризуется большой концентрацией доноров и акцепторов, а также высокой степенью акцепторно-донорной компенсации и для



Р и с. 4. Локсамперные зависимости фотопроводимости для сегнетокерамики ЦТСЛ 10 при различных длинах волн падающего светового излучения.

$\tau = 700$ нм; 2 - 500 нм; 3 - 400 нм; 4 - 380 нм.
 $T = 20^\circ \text{C}$. Прерывистые прямые отображают зависимости $\sigma_{\phi} \sim F^{\beta}$ и $\sigma_{\phi} \sim F^1$.

объяснения экспериментальных результатов необходимо пользоваться теорией сильно легированных и компенсированных полупроводников.

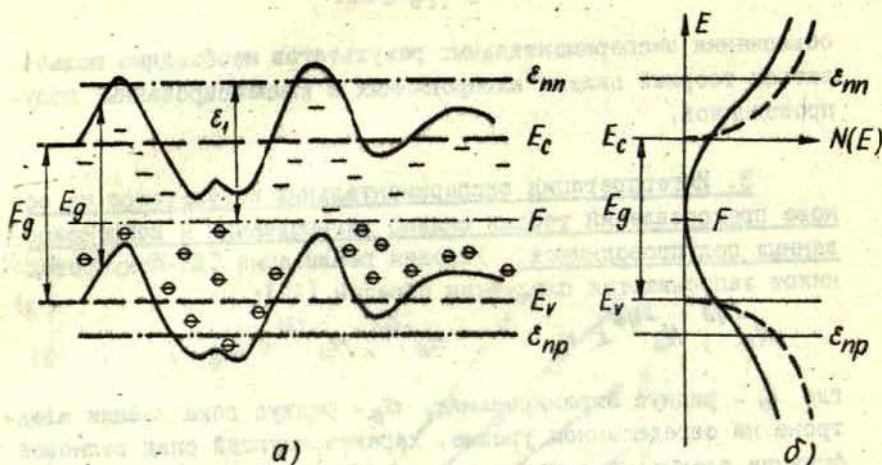
3. Интерпретация экспериментальных результатов на основе представлений теории сильно легированных и компенсированных полупроводников. Условия реализации СЛК-полупроводников записываются следующим образом [12]:

$$N_D^{-1/3}, N_A^{-1/3} < r_0 \quad N_D^{-1/3}, N_A^{-1/3} < a_B, \quad (9)$$

где r_0 - радиус экранирования, a_B - радиус локализации электрона на определенном уровне, характеризующий спад волновой функции электрона с увеличением расстояния.

Если распределение примесей по образцу было бы равномерным, то вследствие выполнения условий (9) создалась бы следующая ситуация: пустая (или почти пустая - в зависимости от соотношения концентрация доноров и акцепторов) донорная зона слилась бы с зоной проводимости, а почти пустая (или пустая) акцепторная зона слилась бы с валентной зоной. Однако равномерное распределение примесей практически неосуществимо [12]. Неравномерное распределение дефектов и выполнение неравенств (9) приводит к весьма существенным особенностям. Во-первых, в СЛК-полупроводниках носители заряда движутся в случайном поле примесей, т.е. существует случайный потенциальный рельеф, модулирующий дно зоны проводимости и потолка валентной зоны [12]. Во-вторых, заряженные донорные и акцепторные центры, скопясь, образуют кластеры, которые можно рассматривать как один "эффективный ион". Такой "эффективный ион" может создавать дискретные уровни, даже когда обычные уровни исчезают [12].

На рис.5 схематически показаны искривления зон и дискретные уровни в запрещенной зоне и соответствующая плотность состояний для СЛК-полупроводника. Учитывая большую концентрацию заряженных дефектов в ЦТЛ (см. подраздел 2 обсуждения результатов) мы предполагаем, что условия (9) или близкие к ним выполняются.



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

а - искривление зон и дискретные уровни: извилистые непрерывные линии изображают искривление дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, прерывистые линии - средние значения энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, штрих-пунктир - уровень Ферми, ϵ_{nn} и ϵ_{np} - уровень протекания для электронов и дырок, соответственно. (Уровень протекания - это такая энергия, начиная с которой носители заряда могут передвигаться сквозь весь кристалл, обходя потенциальные барьеры.) E_g - запрещенной зоны.

б - схематическое изображение плотности состояний $(N(E))$ в воображаемом бездефектном кристалле (прерывистая линия) и в СЛК-полупроводнике (непрерывная линия).

При достаточно высоких температурах в СЛК-полупроводниках темновая проводимость характеризуется энергией активации, т.е. обусловлена носителями заряда, заброшенными с уровня Ферми на уровень протекания. Тогда выражение для электропроводности можно представить в виде (для электронов):

$$\sigma_T = e n \mu = e \mu (N_c \cdot N_D)^{1/2} \cdot \exp - \epsilon_1 / kT, \quad (10)$$

где n - концентрация электронов на уровне протекания, N_D - плотность донорных уровней на уровне Ферми, N_c - плотность состояний в зоне проводимости. Оценим σ_T для ЦТСЛ согласно (10). Величина $(N_c \cdot N_D)^{1/2}$, очевидно, не может превышать плотности состояний в зоне проводимости, т.е. 10^{22} см^{-3} [21].

Подставим в (10) цифровое значение μ , типичное для сегнетоэлектриков при комнатной температуре [20]: $0,1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Для остальных членов выражения (10) дадим следующие цифровые значения: $T = 483 \text{ К}$, $(N_c \cdot N_o)^{1/2} = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ (предельное значение); вместо ϵ_1 подставим экспериментально наблюдаемую величину $W = 1,5 \text{ эВ}$. Получаем $G_T = 3,3 \cdot 10^{-14} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$, что почти на три порядка меньше экспериментально наблюдаемых значений: $\approx 10^{-11} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при $T = 483 \text{ К}$ (см. табл.). Это разногласие устраняется, если допустить, что экспериментальная энергия активации состоит из двух слагаемых $W = \epsilon_1 + E_a$, где E_a — энергия активации подвижности полярона малого радиуса. Считается, что в сегнетоэлектриках, в частности в BaTiO_3 , PbTiO_3 [29, 21], а также в ЦТС [27], выполняется условие существования полярона малого радиуса. Поэтому при $T > \theta$, где θ — температура Дебая (в ЦТС $\theta \approx 330\text{--}340 \text{ К}$ [26]) подвижность почти экспоненциально зависит от температуры [21, 29];

$$\mu = \frac{\text{const}}{T^{3/2}} \cdot \exp - \frac{E_a}{kT} \quad (II)$$

Тогда вместо (10) справедливо:

$$G_T = e\mu (N_c \cdot N_o)^{1/2} \cdot \exp - \frac{W - E_a}{kT}, \quad (I2)$$

где μ теперь описывается выражением (II).

Результаты расчета по выражению (I2), учитывая также (II), имеют тот же порядок, что и экспериментальные результаты ($G_T \approx 10^{-11} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при $T = 483 \text{ К}$, см. табл.), если в (I2) подставить следующие цифровые величины: $E_a = 0,17 \text{ эВ}$, $W = 1,5 \text{ эВ}$, $(N_c \cdot N_o)^{1/2} = 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $T = 483 \text{ К}$, $\mu = 1,42 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ (последнее значение получено при учете (II) и что μ при 293 К равно $0,1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Однако, учитывая, что величина $(N_c \cdot N_o)^{1/2}$ выбрана максимально высокой, следует предположить возможность более высокого значения для E_a , например, $(N_c \cdot N_o)^{1/2} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ требует $E_a = 0,25 \text{ эВ}$. Это является вполне разумным допущением, ибо и в литературе приводится значение $E_a = 0,25 \text{ эВ}$ для PbTiO_3 [28].

При достаточно низких температурах, когда $kT \ll \epsilon_1$, доминирующей становится прыжковая проводимость носителей в

интервале энергий κT около уровня Ферми. Вероятность прыжка γ_{ij} электрона с уровня i с энергией ϵ_i на уровень j с энергией ϵ_j определяется произведением вероятности тепловой ионизации $\exp(-(\epsilon_i - \epsilon_j)/\kappa T)$ на вероятность квантомеханического туннелирования $\exp(-2R_{ij}/a_B)$, (где R_{ij} - расстояние между i и j уровнями) и на множитель γ_Φ (зависящий от спектра фононов и обычно находящийся в пределах $10^{12}-10^{13}$ с⁻¹ [17]) [11,12,17]:

$$\gamma_{ij} = \gamma_\Phi \cdot \exp\left[-\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{\kappa T} - \frac{2R_{ij}}{\kappa T}\right] \quad (13)$$

При понижении температуры прыжки будут совершаться по все более пространственно удаленным, но энергетически все более близким парам дефектов; оптимальными оказываются перескоки, у которых оба слагаемых в экспоненте выражения (13) имеют один порядок величины. Вероятность таких прыжков определяется как [12]:

$$\gamma = \gamma_\Phi \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right), \quad (14)$$

где

$$T_0 = \frac{16}{\kappa N(E_F) \cdot a_B^3}, \quad (15)$$

а температурная зависимость темновой проводимости подчиняется закону Мотта [11,12,17]:

$$G_T(T) = e^2 l^2(T) \cdot N(E_F) \cdot \gamma = e^2 l^2(T) N(E_F) \cdot \gamma_\Phi \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right) \quad (16)$$

$N(E_F)$ - плотность состояний около уровня Ферми в одном см³ на один электрон-вольт, l - длина прыжка.

Характерной особенностью прыжковой проводимости является сверхлинейность ВАХ в полях [13]:

$$E \gg E_c = \frac{\kappa T}{e l(T)}, \quad (17)$$

где

$$l(T) = a_B \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (18)$$

По наклону прямой $\lg \sigma_T \left(\frac{1}{T} \right)^{1/4}$ в области выполнения закона Мотта мы определили, что $T_0 = 3,4 \cdot 10^6$ К для состава ЦТСЛ 2, в котором температурная зависимость темновой проводимости не искажена аномалией при $T_H - T_H$. Сверхлинейность ВАХ начинается при $E = E_c \approx 10^4$ В/см ($T = 77$ К, кривая I на рис. I). Подставляя это значение в (I7), получаем длину прыжка, равную $66 \text{ \AA}$, а радиус локализованного состояния $4,4 \text{ \AA}$. При известном T_0 и a_0 из выражения (I5) получаем $N(E_F) = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$. Однако экспериментально наблюдаемое значение $\sigma_T \approx 10^{-16} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ при 77 К согласуется с теоретически рассчитанным по выражению (I3), если использовать полученные значения T_0 , l (77 К), $N(E_F)$, но допустить, что $\gamma_\phi \approx 10 \text{ с}^{-1}$. По-видимому, столь заниженное значение появляется в связи с неучетом поляронных эффектов. Известно, что в ионных кристаллах с сильной электрон-фононной связью при низких температурах прыжковая проводимость также описывается законом Мотта, но вероятность прыжка содержит и поляронный вклад W_n [30]:

$$\gamma_{ij} = \gamma_\phi \cdot \exp \left[- \frac{2R_{ij}}{a_0} - \frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{kT} - \frac{W_n(T)}{kT} \right], \quad (I9)$$

где W_n - функция T , $|\epsilon_i - \epsilon_j|$ и постоянная электрон-фононного взаимодействия γ . Поэтому проводимость, по крайней мере для ЦТСЛ 2 в интервале температур 77-220 К, описывается выражением:

$$\sigma_T = \gamma_\phi \cdot e^2 \cdot l^2(T) \cdot N(E_F) \cdot \exp - \frac{W_n(T)}{kT} \cdot \exp - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}. \quad (20)$$

Видно, что закон Мотта выполняется (зависимость $\lg \sigma_T \left(\frac{1}{T} \right)^{1/4}$ является прямой), если $W_n \sim T$.

Экспериментально наблюдаемая величина $\sigma_T = 10^{-16} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ при 77 К согласуется с рассчитанной по (20), если $W_n = 0,18 \text{ эВ}$, $l(T) = 66 \text{ \AA}$, $N(E_F) = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$, $T_0 = 3,4 \cdot 10^6$ К, $\gamma_\phi = 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Последнее значение по порядку совпадает с рассчитанным по формуле:

$$\gamma_{\Phi} = \frac{\kappa \theta}{\hbar} \approx 4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}. \quad (21)$$

используя уже известное значение $\theta = 330-340 \text{ К}$ для ЦТСЛ.

Между областями, где температурная зависимость описывается выражениями (12) и (20), находится переходная область, в которой нельзя выделить преобладающий механизм.

Вышеизложенные особенности энергетической схемы (рис.5) влияют также и на фотоэлектрические свойства ЦТСЛ. Фотовозбужденные носители разделяются случайным потенциалом, т.е. электроны скапливаются в глубоких ямах зоны проводимости, а дырки - в высоких горах валентной зоны. Эффективность разделения определяется соотношением между временами жизни электронов τ_n и дырок τ_p в однородном образце, с одной стороны, и характерным временем разделения τ_0 - с другой [14,15]. Если $\tau_n, \tau_p \ll \tau_0$, то влияние неоднородностей на фотоэлектрические свойства незначительны. В обратном случае, если $\tau_n, \tau_p > \tau_0$, то носители заряда за время жизни успевают прийти в квазиравновесие, т.е. разделяются. Такие пространственно разделенные электроны и дырки могут рекомбинировать, только оказавшись в одной точке пространства. Для этого они должны преодолеть определенный потенциальный барьер - так называемый рекомбинационный барьер $E_{рек}$. Следовательно, эффективное время жизни фотоносителей в материале с потенциальным рельефом $\tau_{эфф}$ больше времен жизни τ_n, τ_p в однородном материале:

$$\tau_{эфф} = \tau_n \cdot \exp \frac{E_{рек}}{\kappa T}, \quad (22)$$

где $E_{рек} > 2e$, [14]. (Аналогичное выражение справедливо и для дырок.) С другой стороны, вклад в электропроводность дают лишь те носители, которые возбуждены выше уровня протекания [14]. В результате стационарная фотопроводимость определяется двумя множителями (без учета поляронных эффектов) [14,15]:

$$G_{\Phi} \sim \exp \frac{E_{рек}}{\kappa T} \cdot \exp - \frac{e_1}{\kappa T}. \quad (23)$$

При достаточно низких температурах преобладает не надбарьерное передвижение носителей, а подбарьерное туннелирование. Расчет такой проводимости с учетом (23), а также эффектов экранирования фотоносителями потенциальных барьеров приведен в [14,15]. При низких температурах фотопроводимость с ростом температуры увеличивается, но с возрастающей энергией активации, а при увеличении температуры рост становится слабее и, наконец, при T_{ϕ} (при этой температуре $\Delta n \approx n_0$, где n_0 — равновесная темновая концентрация носителей, Δn — концентрация фотовозбужденных носителей) на зависимости фотопроводимости от температуры наблюдается максимум. Подобным образом ведет себя и зависимость фотопроводимости в ЦТСЛ (см. кривую 5 на рис.2). Однако предсказанный теорией максимум, по-видимому, находится выше интервала экспериментальных температур. При $T > T_{\phi}$ люксамперные характеристики СЛК-полупроводника должны быть линейны, а при $T < T_{\phi}$ они становятся сублинейными, причем с понижением температуры сублинейность увеличивается, т.е. коэффициент β уменьшается (если $G_{\phi} \sim F^{\beta}$). ЛАХ в ЦТСЛ действительно сублинейны (рис.4), но наблюдается тенденция не к уменьшению, а к увеличению β с понижением температуры. Вероятно, это связано с тем, что механизм фотопроводимости, обусловленный наличием дрейфовых и рекомбинационных барьеров, не единственный в ЦТСЛ. Эффектизность этого механизма, как было отмечено, определяется выполнением неравенства $\tau_n, \tau_p \gg \tau_0$, но в случае если $\tau_n, \tau_p \ll \tau_0$ действуют и обычные рекомбинационные механизмы, вытекающие, например, из модели Роуза [31]. Сублинейная ЛАХ предсказывается моделью Роуза для изолятора с квазинепрерывным распределением ловушек по энергиям, и в рамках этой модели β с уменьшением температуры увеличивается. В СЛК-полупроводниках некоторый вклад в фотопроводимость может дать и так называемая фотостимулированная прыжковая проводимость [32,33].

Обсудим особенности механизма электропроводности в рамках СЛК-полупроводников для восстановленной керамики ЦТСЛ. С ростом степени восстановления уровень серми, по-видимому, смещается вверх и тем самым уменьшается энергия ϵ_i .

(рис.5). Экспериментально это проявляется как уменьшение энергии активации темновой проводимости W в высокотемпературной области (см.табл. и рис.3). Очевидно, в сильно восстановленных образцах уровень Ферми местами пересекается с флуктуациями зоны проводимости, в этих местах образуются так называемые "металлические капли" (места с проводимостью металлического характера). В пользу этого предположения свидетельствует черный цвет восстановленных образцов, обусловленный, вероятно, поглощением света на свободных носителях. Энергия активации E_T , характеризующая зависимость инжекционного тока на квадратичном участке ВАХ (см.рис.1, кривые 4,5) от температуры невосстановленного образца, равна 1,2 эВ, а для восстановленных - 0,7 эВ. В рамках теории СЛК-полупроводников E_T можно интерпретировать как энергетическое расстояние от уровня Ферми до уровня протекания, и величины E_T , таким образом, хорошо коррелируют с соответствующими энергиями активации темновой проводимости (см.табл.).

Так как в восстановленных образцах условие $\Delta n \approx n_0$ должно выполняться при более низких температурах, по сравнению с температурами невосстановленных образцов, то согласно вышеприведенным особенностям температурной зависимости фотопроводимости в СЛК-полупроводниках, максимум в ходе $(g\beta_F(\frac{1}{T}))$ должен наблюдаться при более низких температурах. Действительно, наш эксперимент показывает, что в сильно восстановленных образцах (см.кривую 6 на рис.3). В области высоких температур тенденция к появлению максимума наблюдается.

На основе полученных результатов можно высказать некоторые предположения относительно механизма аномального фотовольтаического эффекта в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ [5]. Одной из первых моделей, объясняющих аномальный фотовольтаический эффект в ЦТСЛ, является барьерная модель Броуди [3]. Сущность механизма Броуди заключается в предположении наличия потенциального барьера порядка 0,5 эВ между отдельными кристаллитами и возникновения элементарного фото-э д.с. на этом барьере при освещении. Нами показано, что высота этих барьеров меньше 0,026 эВ, поэтому они

практически не влияют на процесс проводимости и не могут обуславливать высокие фотонапряжения порядка 10^2 В, имеющие место в ЦТСЛ.

В ы в о д ы

Основные результаты изучения фото- и темновой проводимостей в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ X в широком диапазоне изменений концентрации лантана ($X = 0-13$ ат.%) и в зависимости от степени восстановления можно сформулировать следующим образом:

- 1) барьеры на границах кристаллитов практически не влияют на процесс электропроводности;
- 2) поведение температурных зависимостей темновой проводимости (выполнение экспоненциальной зависимости с постоянной энергией активации в области высоких температур и закона Мотта в области низких температур) объясняется в рамках теории сильно легированных и компенсированных полупроводников с учетом вклада поляронных эффектов;
- 3) уменьшение электропроводности и увеличение энергии активации с ростом концентрации лантана объясняется увеличением степени донорно-акцепторной компенсации;
- 4) в восстановленных образцах рост электропроводности и снижение энергии активации обусловлены понижением степени донорно-акцепторной компенсации;
- 5) для исследованных материалов определены основные параметры, входящие в теорию СЛК-полупроводников.

Л И Т Е Р А Т У Р А

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

2. Micheron F., Mayeux C., Hermosin A., Nicolas J. Holographic Storage in Quadratic PLZT Ceramics. - J.Amer. Ceram.Soc., 1974, vol.57, No.7, p.306-308.

3. Brody P.S., Crowne F. Mechanism for the High Voltage Photovoltaic Effect in Ceramic Ferroelectrics. - J. of Electronic Materials, 1975, vol.4, no.5, p.955-971.

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

5. Яфе В., Кук У., Яфе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974. 287 с.

6. Takahashi M. Electrical Resistivity of Lead Zirconate Titanate Ceramics Containing Impurities. - Jap.J. Appl.Phys., 1971, vol.10, No.5, p.643-651.

7. Приседский В.В., Шишковский Б.И., Климов В.В. Высокотемпературная электропроводность и дефектность кристаллической решетки цирконата-титаната свинца. - Диэлектрики и полупроводники. Киев, 1976, вып.10, с.33-38.

8. Daniels J., Härdtl P. Electrical Conductivity at High Temperatures of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics. - Philips Res.Repts, 1976, vol.31, p.489-504.

9. Круминь А.С., Ванечек М.Э. Исследование фотопроводимости в прозрачной сегнетокерамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.235, с.145-156.

10. Burgess J.W., Hurdith R., Kirkby C., Scrivener B. Storage and Photoconductivity in PLZT Ceramic Materials. - Appl.Opt., 1976, vol.15, No.6, p.1550-1557.

11. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред. - Успехи физ.наук, 1975, т.117, вып.3, с.431-435.

12. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М., 1977. 672 с.

13. Шкловский Б.И. Неомическая прыжковая проводимость. - Физ.и техн.полупров., 1976, т.10, вып.8, с.1440-1448.

14. Шик А.Г. Фотопроводимость случайно неоднородных полупроводников. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1975, т.68, вып.5, с.1859-1867.

15. Шик А.Я. Рекомбинация неравновесных носителей и фотопроводимость в неоднородных полупроводниках. - Физ. и техн. полупров., 1975, т.9, вып.1, с.2129-2133.

16. Шкловский Б.И. Прыжковая проводимость сильно легированных полупроводников. - Физ.и техн.полупров., 1973, т.7, вып.1, с.112-116.

17. Мотт Н., Девис В. Электронные процессы в кристаллических веществах. М., 1974. 472 с.

18. Виталинская Г.Н., Дорошенко В.А., Угрюмова М.А. Исследование температурной стабильности свойств пьезокерамики на основе ЦТС. - Акустический журнал, 1975, т.21, вып.6, с.845-849.

19. Гольдман Е.Н., Гуляев И.Б., Ждан А.В., Сандомирский В.Б. Полевые характеристики электропроводности полупроводниковых пленок, содержащих межгранульные барьеры. - Физ.и техн.полупров., 1976, т.10, вып.11, с.2089-2093.

20. Haywang N. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate. - J.Amer.Ceram.Soc., 1965, vol.47, No.10, p.484-490.

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

22. Трепаков В.А., Бабинский А.В., Крайник М.М., Смоленский Г.А., Самухин А.Н. Подвижность носителей заряда и фотолюминесценция в магнониобате свинца в области сегнетоэлектрического фазового перехода. - Письма в Ж.эксперим.и теор.Физ., 1977, т.26, вып.6, с.473-476.

23. Rose A. Space-Charge-Limited Currents in Solids. - Phys.Rev., 1955, vol. 97, No.6, p.1538-1544.

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

25. Димза В.И., Круминь А.Э. Природа релаксационной поляризации в сегнетоэлектрических твердых растворах в высокотемпературной области. - В кн.: Учен.зап.Латв.ун-та, 1976, т.250, с.67-76.

26. Настоящий сборник, см.с. 107.

27. Prisedsky V.V., Shishkovsky V.S., Klimov V.V. High-Temperature Electrical Conductivity and Point Defects in Lead Mizonate-Titanate-Ferroelectrics, - Ferroelectrics, 1978, vol.17, p. 465-468.

28. Bursian E.V., Girshberg Ya.G., Ruzhnikov A.V. The Correlation Between Optical Absorption Spectra, Carrier

Mobility, and Phase Transition Temperature in Some Ferro-electrics. - *Phys.status solidi*, b, 1976, vol.74.p.689-693.

29. Поляроны. Под ред. Ю.Н.Фирсова. М., 1975, с.423.

30. Thomas P., Wuerztz D. Low Temperature Polaronic Hopping Conduction. - *Phys.status solidi*,b, 1978, vol.86, p.541-548.

31. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М., 1966, 191 с.

32. Keiper R., Schüchardt R. On the Theory of Photon-Induced DC Hopping Conductivity in Disordered Semiconductors. - *Phys.status solidi*,b, 1978, vol.85, p.155-162.

33. Вьюрков В.В., Рыжий В.И. Прыжковая фотопроводимость сильно легированных компенсированных полупроводников. - *Физ.и техн.полупров.*, 1978, т.12, вып.7, с.1331-1335.

34. Martini M., Mayer I.W., Zanio K.R. Drift Velocity and Trapping in Semiconductors-Transient Charge Technique.- *Appl.Sol.St.*, N.Y.-London, 1972, vol.3,

Статья поступила 15 марта 1979 года.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ДВУХ ФАЗ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

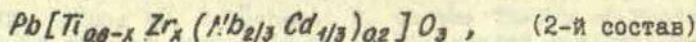
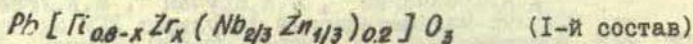
В.А.Фрейманис *, Я.Я.Кручан *, М.А.Угримова **
* Физико-математический факультет ЛГУ им.Петра Стучки
** г.Москва

Проведены рентгеноструктурные исследования керамических образцов твердых растворов $Pb[Ti_{0.9-x}Zr_x(Nb_{0.25}Zn_{0.75})_{0.2}]O_3$ и $Pb[Ti_{0.9-x}Zr_x(Nb_{0.25}Cd_{0.75})_{0.2}]O_3$ ($x = 0,25-0,53$), изготовленных по различной технологии.

Определены параметры кристаллической решетки и их изменения в зависимости от x . Установлено содержание тетрагональной и ромбоэдрической фаз и ширина двухфазного интервала. Показано, что между шириной двухфазного интервала и способом получения образцов нет тесной корреляции. Высоко-температурный обжиг меняет содержание фаз.

Твердые растворы цирконата-титаната свинца (ЦТС), а также модифицированные твердые растворы на основе ЦТС являются основными пьезокерамическими материалами. Однако, несмотря на широкое применение в технике, их физические характеристики изучены слабо. Особенно это относится к структурным исследованиям вблизи морфотропной границы, т.е. в области сосуществования тетрагональной и ромбоэдрической фаз. Наличие двухфазной области в системе твердых растворов ЦТС доказано методами рентгеноструктурного анализа в работах [1,2], более подробные количественные исследования проводились авторами работы [3]. Данных о структуре модифицированных твердых растворов ЦТС еще меньше, кроме того, в отдельных случаях эти данные противоречивы. Так, например, в работах [4,5] фазовый переход на морфотропной границе системы твердых растворов $PbTiO_3 - PbZrO_3 - PbNb_{0.25}Zn_{0.75}O_3$ считается тетрагонально-ромбоэдрическим, а в работе [6] - тетрагонально-моноклинным.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования образцов двух систем твердых растворов на основе ЦТС, в которых значительная часть четырехвалентных ионов титана и циркония замещена ионами другой валентности (ионами ниобия и цинка или кадмия). Составы исследованных образцов можно записать в следующем виде:



где x принимает различные значения от 0,25 до 0,53. Целью исследований являлось

- 1) выявление наличия фаз различной симметрии, определение ширины двухфазной области для керамических образцов, изготовленных по различной технологии;
- 2) определение кристаллографических характеристик фаз (симметрии, параметров решетки) по обе стороны от морфотропной границы.

Все структурные исследования проводились при комнатной температуре. Образцы в виде керамических дисков изготавливались спеканием порошка, полученного двумя способами:

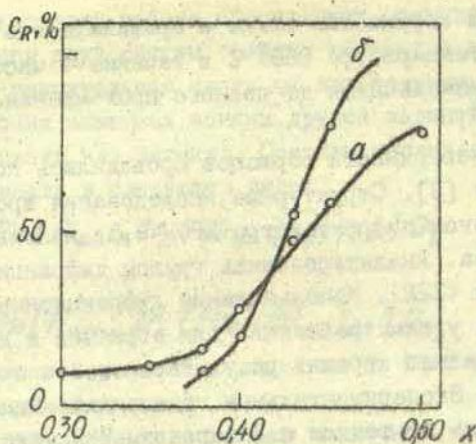
А - по обычной керамической технологии - реакцией образования в твердой фазе при температуре 900-950° С тщательно смешанных исходных компонентов и последующим спеканием измельченного и спрессованного в таблетки продукта реакции;

Б - осаждением из водного раствора. В репульпатор-осадитель параллельными потоками подавалась смесь азотнокислых растворов солей свинца и цинка или кадмия и карбоната аммония. В образовавшуюся суспензию карбонатов добавлялась в виде порошка двуокись титана, основной карбонат циркония и пятиокиси ниобия. За счет интенсивного перемешивания суспензии в течение часа достигалась высокая степень гомогенизации системы. Цинк и кадмий вводились в избыточном количестве (примерно на 20%), т.е. как при $pH = 7,8-8,3$ цинк и кадмий осаждаются примерно на 80%. Полученная таким образом

паста помещалась в корундовые тигли и прокаливалась в камерных печах при температуре 860°C в течение 4 часов. Прокаленный продукт измельчался до полного проуждения через сито 10000 отв/см².

Подготовка поверхности образцов проводилась по ранее описанной методике [3]. Структурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-0,5, используя излучение K -железа. Анализировались группы дифракционных максимумов (200) и (222). Использование дифракционных максимумов с большими углами рассеяния для образцов в двухфазном интервале не давало хороших результатов из-за очень малой интенсивности. Экспериментальные кривые дифракционных максимумов снимались по точкам с интервалом 2-3 угловые минуты и с экспозицией 100, 200 или 400 секунд с зависимостью от интенсивности максимумов. При одновременном существовании двух фаз максимумы каждой группы частично перекрываются и образуют широкий максимум сложного профиля. Разделение таких максимумов на отдельные составляющие осуществлялось на ЭВМ по методике, описанной в [3,7]. Для исключения систематической ошибки по углу θ на поверхность образцов втиранием наносился порошковый молибден и использовался в качестве эталона. Это позволило установить дифракционный угол с ошибкой, не превышающей 1 или 2 угловые минуты в зависимости от интенсивности максимумов. При этом ошибка определения линейных параметров кристаллической решетки составляет $\sim 0,002$ или $\sim 0,004$ Å.

Исследования образцов серии I-A показали, что в интервале $x = 0,3-0,5$ сосуществует две фазы - тетрагональная и ромбоэдрическая. На рис. I показана зависимость содержания ромбоэдрической фазы C_R от x в первой исследованной партии этой серии (кривая а). В дальнейшем было установлено, что двухфазный интервал может быть гораздо уже (образцы других партий). К сужению двухфазного интервала приводит, как и в случае твердых растворов ЦТС [3], дополнительный отжиг образцов. На том же рис. I (кривая б) показана зависимость $C_R = f(x)$ после отжига при температуре 980°C в течение 12

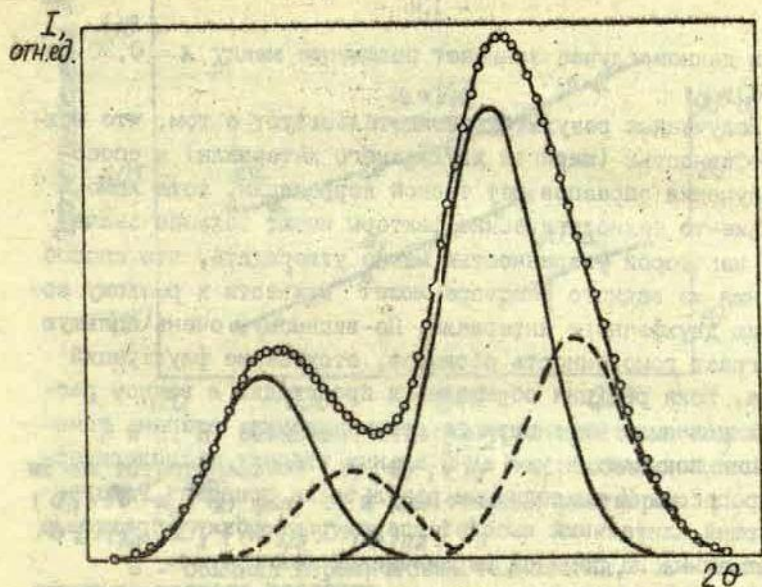


Р и с. 1. Содержание ромбоэдрической фазы C_R в зависимости от x в образцах $Pb[Ti_{0.4-x}Zr_x(Nb_{2/3}Zn_{1/3})_{0.2}]O_3$ (обычная керамическая технология).

Кривая а - после отжига при $750^\circ C$, оди. час, кривая б - после отжига при $980^\circ C$, 12 часов.

часов (для образцов, которым до отжига соответствовала кривая а на рис.1).

Среди образцов серии I-Б имелась одна партия, отличающаяся от других тем, что все образцы этой партии оказались однофазными. До состава $x = 0,43$ (включительно) симметрия кристаллической решетки: тетрагональная. Однофазность образцов этой серии дала возможность более уверенно установить симметрию также при больших значениях x (0,46 и больше). Как уже отмечалось, в работе [6] при $x > 0,46$ кристаллической решетке приписывалась моноклинная симметрия. Это было сделано на основе анализа характера расщепления линии и распределения интенсивности в группе (222). В случае моноклинной симметрии эту группу составляют 2 линии одинаковой интенсивности, а в случае ромбоэдрической - также 2 линии, но с отношением интенсивности 1:3 [8]. На рис.2 показано распределение интенсивности в группе линий (222) для исследован-



Р и с. 2. Экспериментальные кривые $I = f(2\theta)$ в группе максимумов (222) и их разложение на составляющие (учитывая дублетность α -линий) для образца серии I-B ($\chi = 0,46$).

ного нами образца с $\chi = 0,46$. Отношение интенсивностей линий близко к 1:3, что показывает наличие ромбоэдрической симметрии.

Однофазность всех образцов серии I-B этой партии не означает, что в рассматриваемом ряду твердых растворов отсутствует двухфазная область. Она может находиться между $\chi = 0,43$ и $\chi = 0,46$ (меньше 3%) и не обнаружена из-за отсутствия образцов с промежуточными значениями χ . Образцы другой партии серии I-B с $\chi = 0,40-0,46$ оказались двухфазными.

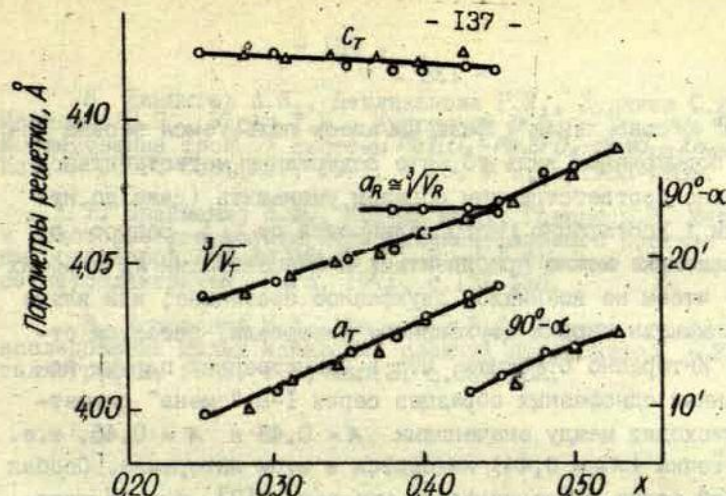
Исследования образцов серии II-A и II-B показали, что разные способы получения образцов принципиальных изменений в их структурные характеристики не вносят. Двухфазная об-

ласть в данном случае занимает положение между $\chi = 0,30$ и $\chi = 0,53$.

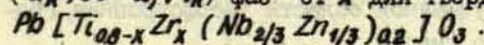
Полученные результаты свидетельствуют о том, что между однофазностью (шириной двухфазного интервала) и способом получения образцов нет тесной корреляции, хотя ясно, что какие-то технологические факторы имеют большое значение. С некоторой уверенностью можно утверждать, что способ осаждения из водного раствора может привести к резкому сокращению двухфазного интервала. По-видимому, очень большую роль играет гомогенность образцов, отсутствие флуктуаций состава. Если реакция образования происходит в водном растворе в условиях интенсивного перемешивания, степень гомогенизации повышается уже в начальных стадиях технологического процесса. К аналогичным результатам приводит гомогенизирующий длительный высокотемпературный обжиг образцов, изготовленных по обычной керамической технологии.

Возможно, что на ширину двухфазного интервала влияют какие-то еще не выясненные факторы, как, например, примеси, имеющиеся в сырьевых материалах, отклонения от стехиометрии и др.

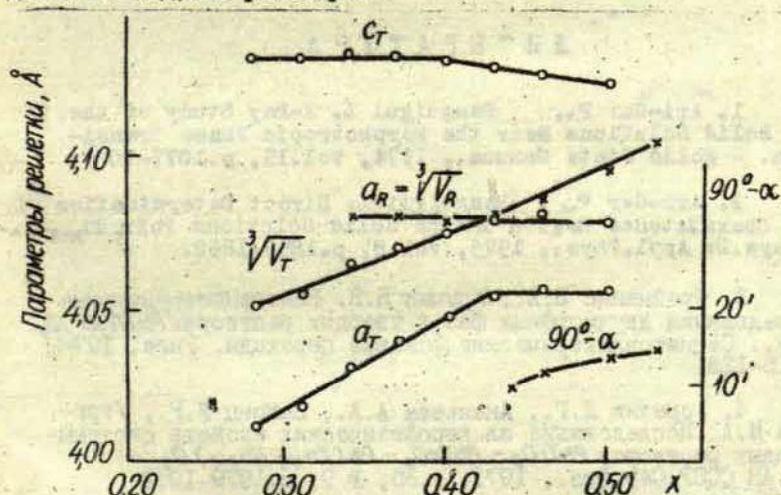
Параметры кристаллической решетки образцов исследованных серий меняются при изменении концентрации ионов циркония, причем закономерность изменения одинакова как для I, так и II серий и не зависит от способа изготовления образцов. На рис. 3 и 4 показана зависимость параметров кристаллической решетки от χ . Обращает на себя внимание изменение объема V элементарной ячейки (на рис. 3 и 4 отложены значения $\sqrt[3]{V}$). При определенной концентрации χ_0 (для I-го состава $\chi_0 = 0,44$, для II-го - $\chi_0 = 0,43$) объемы элементарных ячеек как тетрагональной, так и ромбоэдрической фаз в пределах ошибки становятся одинаковыми. Таким образом, объем элементарной ячейки стабильной фазы (тетрагональной при $\chi < \chi_0$ и ромбоэдрической при $\chi > \chi_0$) непрерывно монотонно увеличивается, в то время как объем элементарной ячейки метастабильной фазы (ромбоэдрической при $\chi < \chi_0$ и тетрагональной при $\chi > \chi_0$) не зависит от χ . Отметим, что термином "метаста-



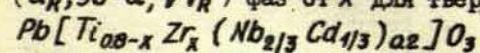
Р и с. 3. Зависимость параметров кристаллической решетки тетрагональной (c_T , a_T , $\sqrt[3]{V_T}$) и ромбоэдрической (a_R , $90^\circ - \alpha$, $\sqrt[3]{V_R}$) фаз от x для твердых растворов



○ - обычная керамическая технология, Δ - метод осаждения из водного раствора.



Р и с. 4. Зависимость параметров кристаллической решетки тетрагональной (c_T , a_T , $\sqrt[3]{V_T}$) и ромбоэдрической (a_R , $90^\circ - \alpha$, $\sqrt[3]{V_R}$) фаз от x для твердых растворов



(метод осаждения из водного раствора).

бильная" ("стабильная") фаза мы здесь пользуемся весьма условно, подчеркивая лишь то, что содержание метастабильной фазы можно соответственным образом уменьшить (даже до нуля, если λ достаточно много отличается от λ_0). Вопрос о том, насколько можно приблизиться к концентрации λ_0 с обеих сторон, чтобы не возникло двухфазное состояние, или иначе говоря, какова ширина двухфазного интервала, остается открытым. Интересно отметить, что в единственной партии исследованных однофазных образцов серии I-B "смена" симметрий происходит между значениями $\lambda = 0,43$ и $\lambda = 0,46$, т.е. особая точка ($\lambda_0 = 0,44$) находится в этом интервале. Особая роль этой точки подчеркивалась уже ранее [3]. Есть основания именно эту точку называть морфотропной границей. До сих пор таким термином пользовались почти все авторы, несмотря на то, что при наличии двухфазной области "морфотропная граница" не имела конкретного смысла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ari-Gur P., Benguigui L. X-Ray Study of the PZT Solid Solutions Near the Morphotropic Phase Transition. - Solid State Commun., 1974, vol.15, p.1077-1079.
2. Ari-Gur P., Benguigui L. Direct Determination of the Coexistence Region in the Solid Solutions $PbZr_xTi_{1-x}O_3$. - J.Phys.D: Appl.Phys., 1975, vol.8, p.1856-1862.
3. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я. Рентгеноструктурные исследования двухморфных фаз в твердых растворах $Pb(Ti,Zr)O_3$. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с.115-126.
4. Горелик Л.Г., Ананьева А.А., Зайонц Л.Р., Угрюмова М.А. Исследование электрофизических свойств системы твердых растворов $PbTiO_3 - PbZrO_3 - Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. - Изв.АН СССР.Сер.физ., 1971, т.35, № 9. с.1979-1982.
5. Угрюмова М.А., Ананьева А.А. Сегнето- и пьезоэлектрические свойства в системе $PbTiO_3 - PbZrO_3 - PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$. - Докл.АН СССР. Сер.мат.физ., 1971, т.200, № 1, с.85-87.

6. Данцигер А.Я., Девликанова Р.У., Дудкина С.И., Морданов В.П., Рогач Т.В., Куприянов М.Ф., Фесенко Е.Г. Исследование тройной системы $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ - $PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1971, т.35, № 9, с.1983-1988.

7. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я., Гаварс П.Э. Методика и некоторые результаты исследования фазового состава твердых растворов $(Pb,Ba)Nb_2O_6$. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с.131-136.

8. Куприянов М.Ф., Филиппев В.С. Рентгенографическое исследование малых искажений сложных перовскитов. - Кристаллография, 1963, т.8, вып.3, с.357-362.

Статья поступила 21 мая 1979 года.

ДВУХФАЗНОСТЬ И АНОМАЛИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

В.А.Фрейманис, Я.Я.Кручан

Физико-математический факультет ЛГУ им.Петра Стучки

Проведены исследования керамических образцов твердых растворов $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3 + 0,8 \text{ вес.}\% Cr_2O_3 + 1,6 \text{ вес.}\% PbO$ ($x = 0,41-0,64$). При $x > 0,46$ обнаружено существование тетрагональной и ромбоэдрической фаз. Определена зависимость параметров кристаллической решетки и отношения объемов обеих фаз от x . Обнаружены экстремумы электрофизических параметров керамики при $x \approx 0,47$ и $x \approx 0,56$. Приводятся качественные соображения о природе указанного свойства.

Пьезоэлектрическая керамика на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС) имеет широкое применение в технике благодаря особым свойствам вблизи морфотропной фазовой границы (МФГ). Кроме аномалий вблизи МФГ, в твердых растворах на основе ЦТС обнаружены также экстремумы некоторых электрофизических параметров вдали от МФГ [1]. Это позволяет расширить возможности выбора материалов с определенным сочетанием свойств. Если причины появления экстремумов вблизи МФГ уже обсуждались в ряде работ, то появление аномалий физических свойств вдали от МФГ еще не стали объектом внимания широкого круга физиков. Наличие экстремумов электрофизических характеристик в двух различных областях, достаточно далеко находящихся друг от друга на шкале концентраций компонентов, может привести к неправильному распределению МФГ. Так, в [2] при исследовании твердых растворов $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3 + 0,8 \text{ вес.}\% Cr_2O_3 + 1,6 \text{ вес.}\% PbO$ по изменению параметров закона Кюри - Вейсса делается вывод, что МФГ находится при $x \approx 0,46$. При $x < 0,46$ предполагается тетрагональная симметрия, а при $x > 0,46$ - ромбоэдрическая. Однако из работ [3,4] следует, что об-

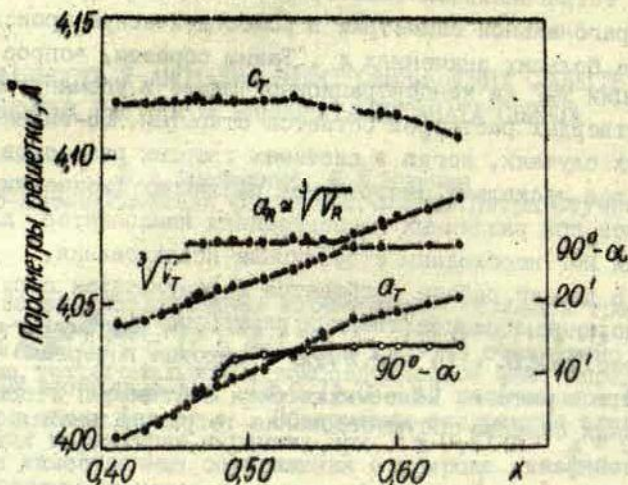
разцы этой системы твердых растворов при $x = 0,52$ еще обладают тетрагональной симметрией. Следовательно, переход из тетрагональной симметрии в ромбоэдрическую происходит при еще больших значениях x . Таким образом, вопрос о локализации МФГ на концентрационной шкале в упомянутой системе твердых растворов остается открытым. По-видимому, во всех случаях, когда в системах твердых растворов наблюдаются несколько экстремумов различных физических параметров при различных концентрациях компонентов, для выявления МФГ необходимы структурные исследования.

В данной работе сообщается о результатах структурных исследований образцов твердых растворов $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3 + 0,8 \text{ вес. \% } Cr_2O_3 + 1,6 \text{ вес. \% } PbO$ в широком интервале концентраций компонентов ($x = 0,41-0,64$) для выявления МФГ и определения области сосуществования тетрагональной и ромбоэдрической фаз.

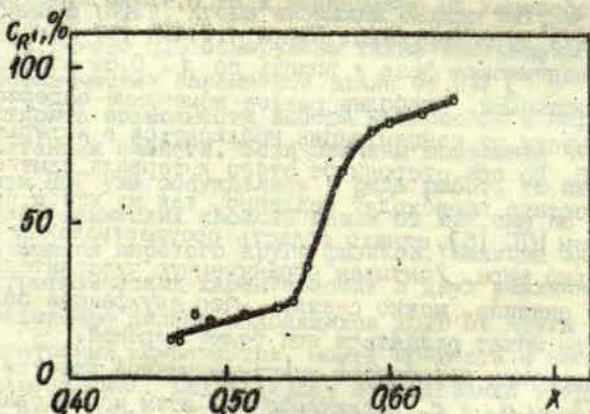
Рентгеноструктурный анализ проведен по методике, описанной в работах [5,6]. Параметры кристаллической решетки, а также изменение относительного объема ромбоэдрической фазы в зависимости от концентрации цирконата свинца представлены на рис.1 и рис.2.

В образцах со значениями x от 0,41 до 0,46 ромбоэдрическая фаза не обнаружена. При $x = 0,465$ уже обнаруживается ромбоэдрическая фаза и вплоть до $x = 0,64$ образцы являются двухфазными. Наиболее резкое изменение содержания фаз в зависимости от концентрации наблюдается в интервале $x = 0,54-0,58$. По обе стороны от этого интервала изменения фазового состава происходят медленно, так же как в немодифицированном ЦТС [6], однако область сосуществования обеих фаз значительно шире. Учитывая ограниченную чувствительность фазового анализа, можно сказать, что двухфазная область на самом деле может оказаться еще более широкой.

Изменения параметров кристаллической решетки тетрагональной фазы a_T и c_T наблюдаются во всем исследованном интервале концентраций $PbZrO_3$. Существенное изменение параметра a_R ромбоэдрической фазы наблюдается только при $x > 0,56$.



Р и с. 1. Зависимость параметров кристаллической решетки тетрагональной ($c_T, a_T, \sqrt{V_T}$) и ромбоэдрической ($a_R, 90^\circ - \alpha, \sqrt{V_R}$) фаз от x для твердых растворов $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3 + 0.8 \text{ вес. \% } Cr_2O_3 + 1.6 \text{ вес. \% } PbO$.

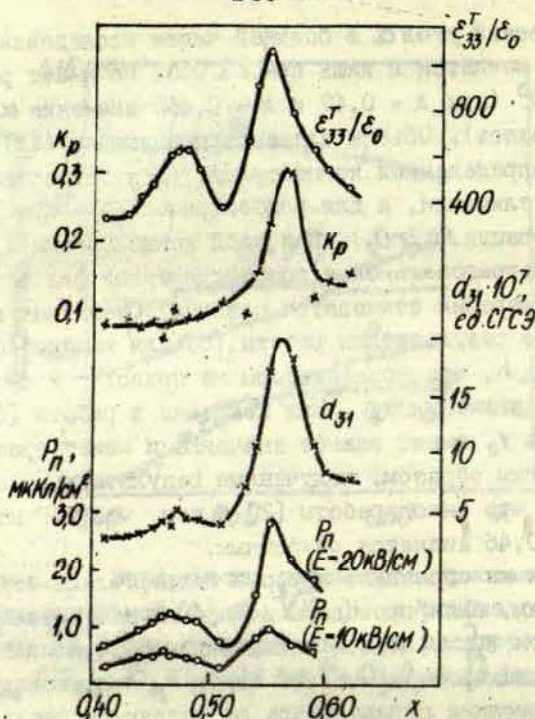


Р и с. 2. Содержание ромбоэдрической фазы c_R в зависимости от x в твердых растворах $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3 + 0.8 \text{ вес. \% } Cr_2O_3 + 1.6 \text{ вес. \% } PbO$.

Ромбоэдрический угол α в большей части исследованного интервала не меняется и лишь при $x < 0,51$ начинает резко стремиться к 90° (при $x = 0,47$ и $x = 0,465$ значение α определить не удалось). Объемы элементарной ячейки (ЭЯ) меняются только до определенной концентрации (для тетрагональной фазы при увеличении, а для ромбоэдрической - при уменьшении концентрации $PbZrO_3$). При этой концентрации $x_0 \approx 0,56$ объемы ЭЯ тетрагональной и ромбоэдрической фаз в пределах точности измерения становятся равными. Сравнивая полученные данные с результатами работы [6] для немодифицированного ЦТС видно, что модификаторы не приводят к существенному сдвигу значения x_0 . Как показано в работе [6], эта особая точка x_0 имеет важное значение и может трактоваться как МФГ. Таким образом, полученные результаты, несомненно, показывают, что вывод работы [2] о том, что МФГ находится вблизи $x \approx 0,46$ является ошибочным.

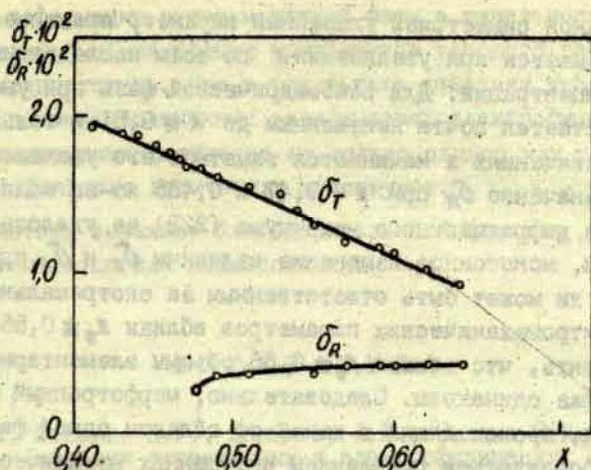
На тех же образцах, которые подвергались структурным исследованиям, были проведены измерения диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^T , полной поляризации P_h , радиального коэффициента электромеханической связи k_p и пьезомодуля d_{31} . Полная поляризация определялась по петлям гистерезиса при напряженности поля 10 кВ/см и 20 кВ/см и частоте 50 Гц. Полученные результаты (рис.3) показывают, что данная система в пределах изменения x от 0,41 до 0,64 обнаруживает два участка аномального поведения электрофизических характеристик. Более четкие экстремумы измеренных параметров наблюдаются в особой точке при $x_0 \approx 0,56$. Дополнительные экстремумы наблюдаются при $x \approx 0,47$, т.е. в области, где сильно преобладает тетрагональная фаза (содержание ромбоэдрической фазы около 12%) и не могут быть связаны с наличием МФГ.

О причинах экстремумов как в области МФГ, так и вдали от нее можно высказать следующие соображения. Во-первых, следует учесть, что свойства двухфазной системы зависят не только от свойств каждой фазы, но и от относительного содержания фаз. Например, диэлектрическая проницаемость двухфаз-



Р и с. 3. Зависимость электрофизических характеристик от x для твердых растворов $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{1-x}Zr_x)O_3 + 0,8 \text{ вес.}\% Cr_2O_3 + 1,6 \text{ вес.}\% PbO$.

ной смеси зависит от значений диэлектрической проницаемости каждой фазы и содержания фаз в смеси. Если на концентрационной зависимости одной фазы имеются экстремальные значения, то при достаточном содержании этой фазы экстремальные значения появляются также на концентрационных зависимостях соответствующих характеристик смеси в целом, при этом экстремальных значений может быть несколько. Возможность экспериментального обнаружения их будет зависеть от того, как далеко друг от друга находятся эти экстремумы для каждой конкретной двухфазной системы, и от изменений характеристик каждой фазы в отдельности и объемного соотношения фаз.



Р и с. 4. Зависимость однородного параметра деформации элементарной ячейки тетрагональной и ромбоэдрической (соответственно δ_T и δ_R) фаз от χ для твердых растворов $(Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{1-\chi}Zr_{\chi})O_3 + 0.8 \text{ вес. \% } Cr_2O_3 + 1.6 \text{ вес. \% } PbO)$.

Во-вторых, как показано в [7], число доменных переориентаций, следовательно, реориентационная поляризация P_r , а также величины ϵ , κ_p и d_{31} зависят от спонтанной деформации ячейки. При уменьшении спонтанной деформации ячейки эти величины увеличиваются. Отмечено также [7], что изучив влияние спонтанной деформации ячейки на макроскопические физические параметры керамики, можно объяснить anomальные свойства в районе морфотропного перехода между двумя фазами. В качестве характеристики спонтанной деформации при этом используется так называемый однородный параметр деформации δ , который представляет собой относительное удлинение перовскитной ячейки вдоль полярной оси [8].

Рассмотрим зависимость этого параметра от концентрации χ для исследуемой системы в тетрагональной (Т) и ромбоэдрической (R) фазах (соответственно δ_T и δ_R) (рис.4). Вычисления δ_T и δ_R проводились по приближенным формулам [8]. Для фазы

с тетрагональной симметрией указанный параметр практически линейно уменьшается при увеличении λ во всем исследованном интервале концентраций. Для ромбоэдрической фазы при уменьшении λ он остается почти неизменным до $\lambda \approx 0,51$ и только при меньших значениях λ начинается заметное его уменьшение. (Определить значение δ_R при $\lambda = 0,47$ и $0,465$ из-за малой интенсивности дифракционного максимума (222) не удалось.) Таким образом, монотонное изменение величины δ_T и δ_R при $\lambda > 0,51$ вряд ли может быть ответственным за экстремальные значения электромеханических параметров вблизи $\lambda_0 \approx 0,56$. Следует отметить, что вблизи $\lambda_0 \approx 0,56$ объемы элементарных ячеек T и R фаз одинаковы. Следовательно, морфотропный фазовый переход, происходящий в какой-то области одной фазы, не будет сопровождаться появлением внутренних механических напряжений, препятствующих или способствующих фазовому переходу. При соответствующем составе твердого раствора взаимные переходы одной фазы в другую могут происходить наиболее легко. Следовательно, препятствия для образования максимального числа доменных поворотов будут минимальными. Более вероятно, что появление экстремумов электрофизических параметров вблизи $\lambda_0 \approx 0,56$ обусловлено именно легкостью доменных поворотов ввиду близости объемов элементарных ячеек и благоприятного соотношения объемов фаз [6,9].

Другая ситуация может возникнуть при $\lambda \approx 0,47$. При этой концентрации содержание ромбоэдрической фазы порядка 10% и объемы δ -фаз отличаются довольно сильно. Следовательно, фазовый переход должен сопровождаться появлением локальных механических напряжений, препятствующих установлению максимального числа доменных поворотов. Однако из-за резкого уменьшения спонтанной деформации в ромбоэдрической фазе увеличивается ϵ_R и P_R , что в конечном счете приводит к появлению экстремумов ϵ и P всего образца.

Таким образом, причинами появления экстремальных значений в концентрационных зависимостях электрофизических характеристик твердых растворов в морфотропной области может быть как близость объемов элементарных ячеек обеих сосуществующих фаз, так и достаточно резкое уменьшение опон-

танной деформации решетки каждой фазы в отдельности при определенной концентрации компонентов твердого раствора. Можно предположить, что в результате действия упомянутых причин в концентрационных зависимостях электрофизических свойств возможно появление не только одного или двух, но даже большего количества максимумов.

Авторы выражают благодарность А.И.Медовому, представившему образцы для исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Чепцов Е.И., Ревенко Л.Г. Аномалии структурных и электрофизических параметров вдали от морфотропной области многокомпонентных систем. - В кн.: Проблемы исследования свойств сегнетоэлектриков (тезисы докладов VIII всесоюзной конференции). Ужгород, 1974, ч.1, с.26.

2. Пронин И.И., Медовой А.И., Исупов В.А. О параметрах закона Кюри-Вейсса у твердых растворов цирконата и титаната свинца. - Физ. твердого тела, 1977, т.19, вып.5, с.1515-1517.

3. Сегалл А.Г., Смажевская Е.Г., Фельдман Н.Б., Соловьева Е.С., Александрова И.А., Хараш Е.В. Влияние условий перехода в сегнетоэлектрическую фазу на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики ЦТС. - Изв.АН СССР. Сер. физ., 1971, т.35, № 9, с.1989-1993.

4. Фельдман Н.Б., Кнгарова Н.И., Смажевская Е.Г., Сегалл А.Г., Денисова В.М., Соловьева Е.С., Тюляева Н.Г. Исследование временных и температурных зависимостей параметров сегнетоэлектрической керамики. - Изв.АН СССР. Сер. физ., 1970, т.34, № 12, с.2635-2638.

5. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я., Гаварс П.Э. Методика и некоторые результаты исследования фазового состава твердых растворов $(Pb,Ba)Nb_2O_6$. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, 1971, с.131-136.

6. Фрейманис В.А., Кручан Я.Я. Рентгеноструктурные исследования двумерных фаз в твердых растворах $Pb(Ti,Zr)O_3$. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с.115-126.

7. Фесенко Е.Г., Житомирский Г.А., Данцигер А.Я., Дудкевич В.П. Некоторые проблемы пьезоактивности сегнето (пьезо)-керамики. - Электронная техника. Серия I4. Материалы (неорганические диэлектрики), 1969, вып.4(20), с.109-119.

8. Фесенко Е.Г., Филиппов В.С., Куприянов М.Ф. Однородный параметр, характеризующий деформацию перовскитной ячейки. - Физ.твёрдого тела, 1969, т.11, вып.2, с.466-471.

9. Исупов В.А. Особенности сосуществования тетрагональной и ромбоэдрической фаз в пьезокерамике на основе $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$. - Физ. твёрдого тела, 1976, т.18, вып.4, с.921-926.

Статья поступила 19 сентября 1979 года.

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА ПО ДАННЫМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Л.А.Шебанов, И.Т.Перро
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Методом возбуждения механических резонансных спектров и рентгеноструктурным методом экспериментально определены характеристические температуры Дебая θ_D некоторых соединений со структурой перовскита. Получена температурная зависимость θ_D для поликристаллического титаната бария в широком диапазоне температур, включающем области фазовых переходов. Анализируется связь значений θ_D , определенной различными методами при $T = 180^\circ \text{C}$, с величиной среднеквадратичных смещений, коэффициента квазиупругой связи и температурой плавления соответствующих соединений перовскитного типа:

В в е д е н и е

Одним из интегральных параметров, характеризующих взаимодействие структурных элементов вещества в кристаллическом состоянии, является характеристическая температура Дебая θ_D . Несмотря на обширное количество теоретических и экспериментальных исследований, посвященных определению θ_D для элементов и соединений самой различной степени сложности химического строения и типа взаимодействия между структурными элементами (см., напр., [1-3]), по нашим сведениям, существуют надежные данные о величине θ_D для соединений со структурой перовскита ABO_3 . (Значения θ_D , определенные по данным температурных зависимостей удельной теплоемкости C_v для некоторых сегнетоэлектрических перовскитов и твердых растворов, приводятся в работах Лавлеса [4-9].) Настоящая работа проведена с целью частично восполнить указанный пробел. По данным ультразвуковых и рентгеноструктурных иссле-

дований определены характеристические температуры некоторых перовскитных соединений, изоморфных $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$.

Основные методы экспериментального определения характеристической температуры Дебая

Различные методы экспериментального определения подробно рассмотрены в обзоре Гербштейна [10] (там же приводятся многочисленные ссылки на оригинальные работы), поэтому мы ограничимся краткой общей характеристикой трех наиболее распространенных и принципиально различных методик определения характеристической температуры вещества.

Определение θ_D из температурной зависимости теплоемкости при низких температурах. Как известно, дебаевская температура θ_D впервые была введена в теорию теплоемкости Дебая в виде подгоночного параметра при аппроксимации реального спектра фононных частот твердого тела параболической зависимостью [11]. Аналитически θ_D задается посредством максимальной частоты упругих колебаний ω_D в модели Дебая

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}.$$

(1)

Внутренняя энергия и теплоемкости C_V согласно Дебаю, выражаются через θ_D (в аналитических выражениях фигурирует обычно параметр $\chi = \theta_D/T$):

$$C_{V(Дебая)} = \frac{9Nk_B}{\chi^3} \int_0^\chi \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy. \quad (2)$$

Зная экспериментально измеренное значение C_V , мы можем найти такое значение θ_D , для которого $C_{V(Дебая)} = C_{V(эксп)}$.

Если кристаллы не описываются точно дебаевской моделью, то характеристическая температура сама является функцией температуры [1], поэтому экспериментальные или теоретические данные по теплоемкости часто представляют в виде зависимости θ_D от температуры T , характеризующей отклонение кристалла от дебаевской модели твердого тела.

Определение θ_D с использованием упругих характеристик кристалла. Значение характеристической дебаевской температуры θ_D при $T = 0$ К можно получить, зная величины упругих постоянных решетки c_{ij} для монокристалла. Де Лоней [12] вывел аналитическое выражение для θ_D в случае кубических кристаллов

$$\theta_D = \frac{3\hbar}{\kappa_B} \left[\frac{6}{18+13} \frac{a^3}{r} \cdot f(c_{11}, c_{12}, c_{44}) \right]^{1/3} \cdot \left(\frac{c_{44}}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где $f(c_{11}, c_{12}, c_{44})$ - множитель, зависящий от анизотропии кристалла и протабулированный [13]; a - величина параметра элементарной ячейки, r - число атомов в ячейке, ρ - плотность материала. Особенности использования упругих характеристик для определения θ_D акустическими методами рассмотрены в обзоре Алерса [13].

Если не пользоваться весьма сложными методами усреднения монокристаллических данных, то в случае поликристаллических материалов обычно пытаются искать связь между θ_D и упругими характеристиками континуума - модулем объемной упругости K и коэффициентом Пуассона σ [13, 14]. Соответствующее аналитическое выражение в случае применения ультразвуковой методики исследования резонанса радиальных колебаний образца [14] может быть записано в форме

$$\theta_D = \frac{\hbar}{\kappa_B} \left(\frac{3N_A r}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{\rho}{M} \right)^{1/3} \cdot R \cdot f(R, 1) \cdot Z'(\sigma), \quad (4)$$

где $f(R, 1)$ - частота основного радиального колебания, N_A - число Авогадро, R - радиус образца, а $Z'(\sigma)$ - функция упругих констант [14]. Определенную рассмотренным выше способом θ_D

в дальнейшем будем обозначать через θ_{0A} , в противоположность θ_0 , определенной из данных по теплоемкости, обозначаемую обычно через θ_{0T} .

Следует отметить, что, как правило, $\theta_{0A} > \theta_{0T}$, если измерение упругих характеристик проводится при произвольной температуре $T > 0$ К. что связано с отличием реального спектра распределения фононных частот от квадратичной зависимости, предполагаемой теорией Дебая. Только при низких температурах порядка $\theta_0/100$ [13] вклад длинноволновых акустических фононов в теплоемкость решетки является доминирующим, поэтому в указанном температурном диапазоне можно ожидать совпадения значений θ_{0A} , полученных из упругих характеристик, и данных по температурной зависимости теплоемкости C_V .

Температура Дебая и фактор Дебая - Уоллера в кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей. Определенная доля квантов рентгеновского излучения, падающих под брэгговским углом на кристалл, всегда испытывает тепловое рассеяние, в результате чего интенсивность брэгговских пиков уменьшается в соответствии с множителем e^{-2M} , называемым фактором Дебая - Уоллера [15]. Этот множитель весьма просто связан с квадратом компоненты смещения $\bar{u} = \bar{r} - \bar{r}_0$ структурных элементов из положения равновесия в направлении вектора рассеяния $\bar{s}$ ($|\bar{s}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$), усредненной по всем направлениям смещения [15]. В кристаллах, в которых внутренняя симметрия вокруг каждого атома является кубической, эта средняя величина $\bar{u}_s^2$ не зависит от направления $\bar{s}$, в соответствии с чем имеем [19]

$$M = \frac{8\pi^2}{3} \bar{u}^2 \cdot (\sin \theta / \lambda)^2. \quad (5)$$

Зависимость M от температуры определяется зависимостью от температуры величины $\bar{u}^2$. Можно показать, что в модели Дебая

$$\bar{u}^2 = \frac{9\hbar^2}{\pi k_B \theta_{0D}} \cdot \left[\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right], \quad (6)$$

где m - средняя масса кубической ячейки, $\Phi(x)$ - известная из теории теплоемкости и протабулированная функция Дебая, $\theta_{\text{ор}}$ - характеристическая температура Дебая, определенная из данных рассеяния рентгеновских лучей для изотропной модели Дебая в кинематическом приближении рассеяния рентгеновских лучей. Следовательно, рентгенографическое определение температуры $\theta_{\text{ор}}$ основывается на экспериментальном исследовании температурных зависимостей интегральных интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей, описываемых фактором

$$2M = \frac{12h^2}{mk_B\theta_{\text{ор}}} \cdot \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \cdot (\sin \theta / \lambda)^2. \quad (7)$$

Подводя итог, можно сделать вывод, что дебаевская температура отражает характер межатомного взаимодействия (в некотором интегральном обобщенном смысле), и поэтому она полезна как эталон для характеристики данного кристалла и придает более четкий физический смысл терминам "высокотемпературные" и "низкотемпературные" области.

Уместно также отметить, что помимо общей характеристики энергии взаимодействия структурных элементов (в качестве количественного параметра обычно рассматривается величина $\theta_D \cdot \sqrt{m}$) численные значения дебаевской характеристической температуры (и связанной с ней величины $\bar{u}^2$) существенно сказываются на величине микротвердости [16], энергии активации диффузионных процессов [15], а также определяет численное значение энтальпии образования точечных дефектов по Шоттки [17]. Известна также работа [18], в которой на основании данных о потенциалах ионизации и дебаевской температуре рассчитывается температура перехода в сверхпроводящее состояние для обширного класса химических элементов и соединений. Тем самым не вызывает сомнения актуальность определения величины θ_D , а также температурных и концентрационных зависимостей характеристической температуры в соединениях со структурой перовскита.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводились на поликристаллических дискообразных образцах ($\varnothing$ 15 мм; h = 1-2 мм), изготовленных по обычной керамической технологии (методом смешения окисей). Особое внимание уделялось качеству керамических образцов, применяемых для исследований, поскольку известно, что для одного и того же элемента или соединения θ_0 существенно определяется размерными эффектами [19, 20] и типом и количеством примесей [21]. В этой связи для определения θ_0 использовались образцы высокого качества с унифицированными керамическими свойствами (регулярность и плотность упаковки зерен керамики - контролировалась с помощью микрофотографий поверхности и электронно-микроскопически; средние размеры зерна по возможности одинаковы и составляют 2-8 мкм). Фазовая и химическая однородность контролировалась с применением рентгеновского фазового и микрорентгеноспектрального анализа с использованием микроанализатора MAP-2. Способ измерения упругих параметров неполяризованных образцов заключается в следующем. Под действием слабого переменного электрического поля образцы любой регулярной формы выявляют ряд механических резонансов, которые определяются их геометрическими параметрами и упругими свойствами образца. Указанный эффект наблюдается во всем температурном интервале сегнетоэлектрической фазы и в параэлектрической фазе до температур 30-50° С выше температуры фазового перехода из-за спонтанной или индуцированной униполярности образцов сегнетокерамики. Полный набор упругих модулей, включая коэффициент Пуассона, может быть определен на образцах дискообразной формы, один электрод (сплошной) при этом заземлен, а на противоположной стороне электрод имеет форму сектора с углом раствора α = 90°-180°. Контакт к этому сектору подводится близко к середине диска.

Возникающие при частотах механических резонансов деформации регистрируются по методике, рассмотренной в [14]. Из отношений резонансных частот определяют коэффициент Пуассона, по величине основной радиальной частоты - модуль объемной упругости κ , а также акустическую температуру Дебая [14].

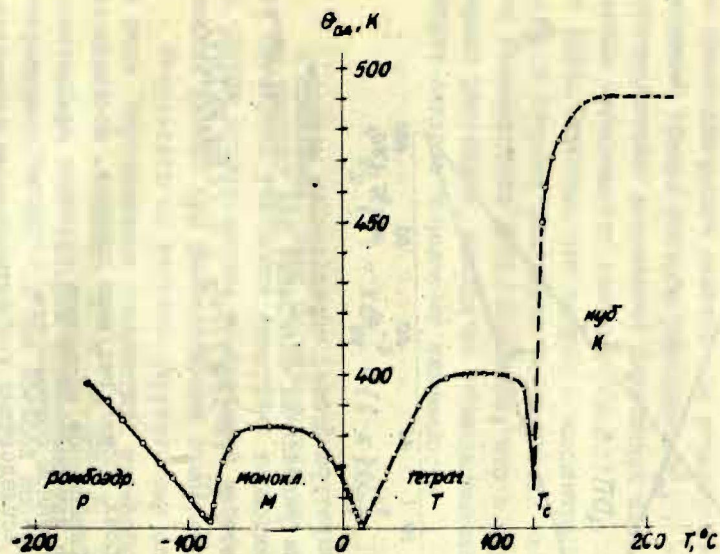
Определение ΔU^2 рентгеноструктурным методом проводилось с использованием дифрактометра ДРОН-2 ($\text{Cu K}\alpha$ - излучение, фильтруемое при помощи $\text{Ni } \beta$ -фильтра) по методике, основанной на исследовании зависимости $\ln (J_{\text{эксп}} / J_{\text{теор}}) = f(\sin^2 \theta / \lambda^2)$ [3, 15]. В экспериментально определяемые интегральные интенсивности вводилась поправка на тепловое диффузное рассеяние, согласно [22], а θ_{DP} рассчитывалось на ЭВМ из соотношения (7) методом последовательных приближений (для этой цели соотношение (7) представлялось в форме $\theta_0 = f(\theta_0)$). Поскольку размер зерен керамики $d < 10$ мкм, то в расчетах использовались соотношения кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей без учета поправок на экстинкционные эффекты. Отсутствие текстур проверялось при помощи сравнения набора интегральных интенсивностей для различных положений образца при вращении вокруг нормали к фокусирующей поверхности. Определение среднеквадратичных смещений и расчет θ_{DP} проводился при фиксированной температуре $T = 180^\circ \text{C}$. Выбор температуры обусловлен двумя обстоятельствами: 1) выражения (6) и (7) предполагают кубическую симметрию исследуемого материала, следовательно, все измерения необходимо проводить в парафазе; 2) исследование фактора Дебая - Уоллера должно проводиться в достаточном удалении от области сегнетоэлектрического фазового перехода, поскольку в указанном интервале температур ввиду различного рода критических явлений [23-25] аналитическое выражение для $2M$ значительно усложняется [23, 24] и применяемое нами приближение для определения θ_{DP} неправомерно. При высоких температурах $T > 2-3 \theta_0$ для правильного описания температурных зависимостей интегральных интенсивностей необходим учет ангармонизма тепловых колебаний [15, 26], что представляет самостоятельную задачу и нами не рассматривается.

В работе [27] обнаружено уменьшение θ_{DP} в зависимости от внешнего гидростатического давления в $BaTiO_3$, поэтому для исключения неконтролируемого влияния механической обработки образцов на результаты определения θ_{DP} (шлифование поверхности), наружный деформированный слой удалялся при помощи травления в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 .

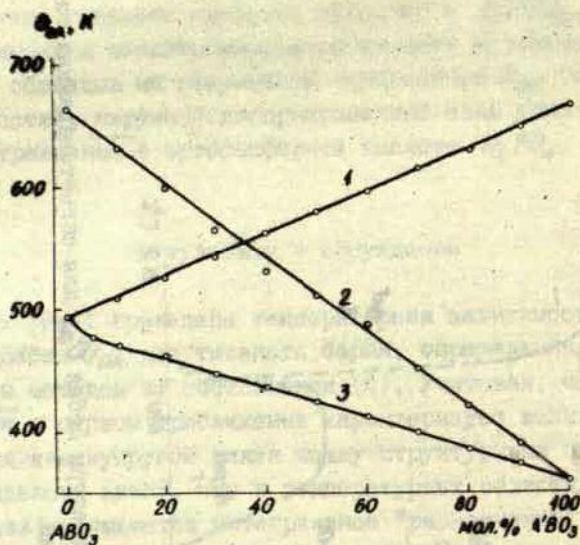
Результаты и обсуждение

На рис. I приведена температурная зависимость температуры Дебая θ_{DM} для титаната бария, определенная ультразвуковым методом из соотношения (4). Учитывая, что величина $\theta_D \cdot \sqrt{m}$ в первом приближении характеризует величину коэффициента квазиупругой связи между структурными элементами, можно сделать вывод, что в температурных областях фазовых переходов наблюдается интегральное "размягчение" кристаллической решетки (заметное уменьшение θ_{DM}).

Если считать, что стабильное состояние кристаллической решетки характеризуется не зависящей от температуры θ_{DM} то, согласно данным наших исследований области перестройки структуры в $BaTiO_3$ имеют ширину $\sim 45^\circ$ и $\sim 75^\circ$, для фазовых переходов $T \rightarrow K$ и $M \rightarrow T$, соответственно. Численные значения θ_{DM} для "областей стабильных фаз" равны 495 К, 400 К 383 К для кубической, тетрагональной и моноклинной фаз, соответственно. Для ромбоэдрической фазы затруднительно указать характерное значение θ_{DM} , поскольку, как следует из рис. I, фазовый переход $P \rightarrow M$ осуществляется в широкой области температурной шкалы, и область стабильности ромбоэдрической фазы находится вне интервала, охватываемого используемой методикой эксперимента. Можно, однако, сделать вывод, что значение θ_{DM} ромбоэдрической фазы меньше численного значения характеристической температуры в кубической фазе (парафазе). Последнее свойство совпадает с выводами работы [8], в которой указывается на различие в численных значениях θ_D для P и K фаз. Приводимые в [8] численные значения θ_D равны 252,5 К (по данным $c_v(T)$) и 477 К (из данных по упру-



Р и с. I. Температурная зависимость температуры Дебая Θ_{Debye} для сегнетокерамики титаната бария по данным ультразвуковых исследований.



Р и с. 2. Температура Дебая, определенная методом возбуждения резонанса радиальных колебаний для твердых растворов $(AA')BO_3$.

1 - $(Ba,Sr)TiO_3$; 2 - $(Sr,Pb)TiO_3$; 3 - $(Ba,Pb)TiO_3$ (в парафазе $T = T_c + 40^\circ C$).

гим свойствам) для обоих упомянутых выше случаев, соответственно. Последнее приведенное численное значение находится в хорошем количественном соответствии с нашими данными.

Нами проведено исследование концентрационных зависимостей θ_{DA} для сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) систем $(Ba,Sr)TiO_3$, $(Pb,Sr)TiO_3$ и $(Pb,Ba)TiO_3$. Определение указанных СЭТР проводилось в парафазе при температурах $T = T_c + 40^\circ C$. Соответствующие результаты приводятся на рис.2. Во всех случаях наблюдается монотонное изменение θ_{DA} в зависимости от концентрации замещающего компонента.

В случае систем $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$, указанные зависимости линейны в пределах экспериментальных погрешностей измерений. Для системы $(Pb, Ba)TiO_3$ наблюдается некоторое отклонение от линейной зависимости $\theta_{01}(x)$ при небольших (~ 5 мол. % $PbTiO_3$) количествах титаната свинца. Указанная особенность соответствует повышенному размягчению кристаллической решетки для упомянутого интервала концентраций (более быстрое уменьшение θ_{01}) и коррелирует с многочисленными аномалиями физических свойств в концентрационных зависимостях системы $(Pb, Ba)TiO_3$, обнаруженных ранее [28]. Отметим, что вопрос о концентрационных зависимостях θ_0 в твердых растворах теоретически исследовался в работе Романовского [29]. Показано, что в случае идеальных твердых растворов, исходя из термодинамических соображений, следует ожидать выполнение зависимости

$$\theta_0^{-3}(x) = x\theta_{01}^{-3} + (1-x)\theta_{02}^{-3} \quad (8)$$

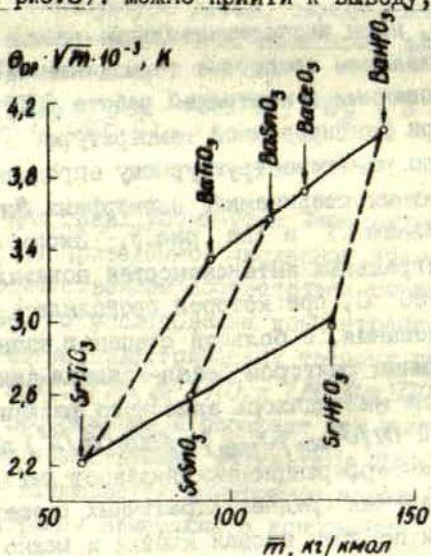
К сожалению, наши экспериментальные данные не позволяют проверить указанное следствие термодинамической теории для случая исследованных в настоящей работе СЭТР из-за отсутствия данных при фиксированной температуре.

Результаты по рентгеноструктурному определению θ_{01} для ряда перовскитных соединений, изоморфных $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, приводятся в таблице I и на рис.3. Экспериментальный анализ набора интегральных интенсивностей показал, что при температуре $T = 180^\circ \text{C}$, при которой проводились рентгеноструктурные исследования, с большой степенью точности можно пользоваться единым фактором Дебая-Воллера для обоих подрешеток А и В (не наблюдалось заметного различия в наклоне зависимостей $\ln(J_{\text{эксп}}/J_{\text{теор}}) = f(\sin^2\theta/\lambda^2)$ для линий с различным типом интерференционных индексов hkl). Тем самым определенные значения среднеквадратичных смещений $\bar{u}^2$ являются усредненными по всем атомам ячейки и можно утверждать, что, по крайней мере, для тяжелых атомов (находящихся в позициях А и В перовскитной ячейки) среднеквадратичные

отклонения приблизительно равны). Последнее свойство подтверждается также результатами других исследователей: согласно данным [25], значения тепловых факторов $\theta(T)$ под решеток Ba и Ti в $BaTiO_3$, отличаются незначительно (в пределах проводимых экспериментальных погрешностей значения θ_{Ti} и θ_{Ba} совпадают).

Согласно выводам работы [21], равенство значений для ионов, находящихся в различных кристаллографических положениях следует ожидать при небольшой разнице в массах кристаллографически различных структурных элементов.

При изоморфных замещениях в СЭТР на основе $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, численные значения θ^2 уменьшаются по мере возрастания средней массы элементарной ячейки. Это свойство определяет также изменение коэффициента квазиупругого взаимодействия, характеризуемого при помощи величины $\theta_{op} \cdot \sqrt{m}$ (см. табл. I). По мере замещения $Ti \rightarrow Sn, Ce, Hf$ коэффициент квазиупругого взаимодействия увеличивается, причем указанное свойство выражено более сильно в СЭТР на основе $BaTiO_3$. Рассматривая зависимости $\theta_{op} \cdot \sqrt{m}$ при замене ионов Ba на Sr (см. пунктирные линии на рис. 3), можно прийти к выводу, что при изо-



Р и с. 3. Зависимость коэффициента квазиупругого взаимодействия $\theta_{op} \cdot \sqrt{m}$ от средней массы перовскитной ячейки.

Т а б л и ц а I

Среднеквадратичные смещения атомов при $T = 180^\circ \text{C}$ и характеристические температуры некоторых соединений со структурой перовскита, изоморфных BaTiO_3 и SrTiO_3 .

Соединение	Средняя молекулярная масса ячейки	Среднеквадра- тичные смеще- ния атомов $\sqrt{u^2}$, Å	θ_{Ba} , К	θ_{OT} , К	θ_{ap} , К	$\theta_{\text{ap}} \cdot \sqrt{M}$
BaTiO_3	94,02	0,1351	495°	252,4 [4]	345	3345
Ba SnO_3	110,91	0,1267	430±15°		338	3560
Ba CeO_3	120,65	0,1217	420		337	3702
Ba HfO_3	141,53	0,1088			349	4152
SrTiO_3	58,52	0,2034	630 390 [9]	413,3 [9]	289	2211
Sr SnO_3	88,60	0,1734	600±15°		276	2598
Sr HfO_3	128,31	0,1513	570		262	2968

морфных замещениях в подрешетке А эффект зависимости $\theta_{op} \cdot \sqrt{m}$ от m проявляется гораздо сильнее и увеличивается по мере возрастания атомного номера (массы) элемента в подрешетке В.

Полученные данные уместно проанализировать еще в одном аспекте. Согласно термодинамической теории плавления Линдемана [11], основанной на применении модели Дебая,

$$\theta_0 = c_L \cdot \left(\frac{T_{плвл}}{m N_A V^{2/3}} \right)^{1/2}, \quad (9)$$

где N_A - число Авогадро; V - молярный объем $V = N_A a^3$, c_L - постоянная Линдемана [11]. Уменьшение $\bar{u}^2$ (следовательно, увеличение постоянной квазиупругой связи $\theta_0 \sqrt{m}$) должно привести к повышению температуры плавления. Согласно [30], температуры плавления $BaTiO_3$ и $BaSnO_3$ равны 1610-1618° С и ~2060° С, соответственно (данные от $T_{плвл}$ других исследованных нами соединений, по имеющимся у нас сведениям, отсутствуют). Сравнение численных значений $T_{плвл}$ с полученными нами величинами $\bar{u}^2$ и $\theta_0 \sqrt{m}$ указывает на справедливость основной предпосылки теории Линдемана, согласно которой критерий плавления определяется преимущественно относительной величиной амплитуд тепловых колебаний структурных элементов. (Рассчитанная на основании соотношения Линдемана θ_0 для $BaTiO_3$ равна ~170 К [4].)

Наконец, отметим, что наши результаты подтверждают известное эмпирическое правило $\theta_{01} > \theta_{0T} > \theta_{0P}$, связанное с отличием реального спектра колебаний кристаллической решетки от дебаевской модели [10, 15, 31].

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность В.Я. Фрицбергу за обсуждение и полезные замечания, а также М.Ж. Фреймане за синтез образцов для экспериментальных исследований.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Chipman D.R. Temperature Dependence of the Debye Temperatures of Aluminium Lead and Beta Brass by X-Ray Method. - J.Appl.Phys., 1960, vol.31, No.11, p.2012-2015.
2. Kulkarni R.G., Bichile G.K. X-Ray Debye Temperatures of Barium and Strontium Nitrates. - J.Appl.Phys., 1977, vol.48, No.5, p.1844-1847.
3. Walford L.K., Schoeffel J.A. The Y-R γ Debye Temperatures of Some II-VI Compounds. - Phil.of Mag., 1970, vol.21, p.375-384.
4. Lawless W.N. Specific Heats of Paraelectrics, Ferroelectrics and Antiferroelectrics at Low Temperatures. - Phys.Rev.B., 1976, vol.14, No.1, p.134-143.
5. Lawless W.N. Low Temperatures Specific Heats of Some PLZT-Ceramics. - Ferroelectrics, 1977, vol.15, No.3-4, p.51-67.
6. Lawless W.N., Morrow A.J. Specific Heat and Electrocaloric Properties of SrTiO_3 Ceramic at Low Temperatures. - Ferroelectrics, 1977, vol.15, No.3-4, p.159-166.
7. Lawless W.N., Morrow A.J. Further Studies of the $T^{3/2}$ Specific Heat Term in Ferroelectrics at Low Temperatures. - Ferroelectrics, 1977, vol.15, No.3-4, p.167-171.
8. Lawless W.N. Anomalous Specific Heats of Soft-Mode Dielectrics at Low Temperatures. - Ferroelectrics, 1977, vol.17, No.1-2, p.341-344.
9. Lawless W.N. Debye Temperatures of Ferroelectrics. - Phys.Rev.B., 1978, vol.17, No.3, p.1458-1459.
10. Herbstein F.H. Methods of Measuring Debye Temperatures and Comparison of Results for Some Cubic Crystals. - Advances Phys., 1961, vol.10, p.313-355.
11. Рейсленд Дж. Физика фононов. М., 1975. 365 с.
12. De Launay J. Debye Characteristic Temperature at 0 K of Certain Cubic Crystals. - J.Chem.Phys., 1959, vol.30, p.91-92.
13. Алерс Дж. Использование измерений скорости звука для определения температуры Дебая в твердых телах. - В кн.: Динамика решетки (физическая акустика). М., 1968, т.3, ч.Б, с.13-61.

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

15. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1972. 246 с.

16. Abrahams S.O., Hsu F.S.L. Debye Temperatures and Cohesive Properties. - J.Chem.Phys., 1975, vol.63, No.3, p.1162-1165.

17. Bublik V.T. The Mean Atomic Displacements and Enthalpies of Vacancy Formation in Some Semiconductors. - Phys.status solidi, a, 1978, vol.45, No.2, p.543-548.

18. Осипов К.А. Расчет температур сверхпроводящего перехода химических элементов и соединений по дебаевской температуре и потенциалам ионизации. - Докл.АН СССР, 1976, т.231, № 3, с.659-662.

19. Couchman P.R., Karasz F.E. The Effects of Particle Size on Debye Temperature. - Phys.Lett., 1977, vol.62 A, No.1, p.59-61.

20. Nath B.K., Nigam G.D., Samantaray B.K. X-Ray Studies on the Structure and Debye Characteristic Temperature of Microcrystallites of Graphitic Carbon. - Indian J. Phys., 1975, vol.49, No.11, p.841-846.

21. Капустина М.Д., Пантелеев В.А., Каркова Т.Ю., Влияние электрон-фононного взаимодействия в легированных кристаллах кремния на среднеквадратичные динамические смещения атомов. - Изв.высш.учебн.заведений. Физика, 1977, № 9, с.13-17.

22. Chipman D.R., Paskin A. Temperature Diffuse Scattering of X-Ray in Cubic Powders.II. Corrections to Integrated Intensity Measurement. - J.Appl.Phys., 1959, vol.30, No.12, p.1998-2001.

23. Weissner G., Binder K. Debye-Waller Factor, Compressibility Sum Rule, and Central Peak at Structural Phase Transition. - Phys.Rev.B, 1975, vol.12, No.9, p.3948-3955.

24. Binder K., Weissner G., Mais H. Equation of State, Debye-Waller Factor, and Electrical Resistivity of Ferroelectrics Near Their Critical Point. - Phys.Rev.B, 1976, vol.13, No.11, p.4890-4898.

25. Pedersen T. The Temperature Dependence of the Debye-Waller Factors of Barium Titanate. - J.Phys.Soc. Japan, 1970, vol.29, No.5, p.1314-1321.

26. Кривоглаз М.А., Тихонова Е.А. Влияние ангармонизма на дебаевский фактор ослабления интенсивности линий на рентгенограмме. - Кристаллография, 1961, т.6, № 4, с.496-501.

27. Inagaki M., Furuhashi H., Ozeki T., Naka S. Integrated Intensity Changes of X-Ray Diffraction Lines for Crystalline Powders by Grinding and Compression. Relation Between Effective Debye Parameter and Lattice Strain. - J.Mater.Sci., 1973, vol.8, No.3, p.312-316.

28. Фрицберг В.Я. Физические явления в сегнетоэлектрических твердых растворах со структурой перовскита. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д-ра физ.-мат.наук. Тарту, 1975. 41 с.

29. Romanovskis T. Konzentrationsabhängigkeit der Debye Temperatur in idealen Mischkristallen. - Phys.status solidi, b, 1976, vol.73, p.K13.

30. Торопов Н.А., Барзановский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Л., 1969, вып.1. Двойные системы. 822 с.

31. Звягина А.П., Иверсонова В.и. Характеристическая температура и спектр тепловых колебаний решетки. - Физ. твердого тела, 1960, т.2, № 1, с.118-121.

Статья поступила 15 марта 1979 года.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПРОПУСКАНИЯ ОТРЕЗКА ЛИНИИ ПЕРЕДАЧИ ДЛЯ СВЧ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В ОБЛАСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

А.Я.Брокс, З.А.Танер, Э.Х.Биркс
НИИ физики твердого тела ДГУ им.Петра Стучки

Рассматривается метод пропускания отрезка линии передачи СВЧ диэлектрических исследований, если для определения комплексного коэффициента пропускания используется интерферометрическая схема на базе измерительной линии. Предлагаются два специальных способа калибровки измерительной схемы, позволяющих значительно расширить непосредственные пределы измеряемых значений модуля коэффициента пропускания и тем самым обеспечить применение метода для изучения температурной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков, включая область сегнетоэлектрического фазового перехода.

В в е д е н и е

Анализ проведенных до настоящего времени СВЧ-исследований сегнетоэлектриков показывает, что определение температурной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрического фазового перехода (СЭФП) по-прежнему остается неполно решенной задачей. Особенно это относится к исследованиям сегнетоэлектриков, обладающих в области СЭФП высокими значениями диэлектрической проницаемости (ϵ) и потерь ($\text{tg}\delta$) ($\epsilon > 3000$, $\text{tg}\delta > 0,2$).

Немаловажную роль при этом играют вполне определенные трудности экспериментально-методического характера. Дело в том, что в условиях СЭФП (из-за больших значений $\text{tg}\delta$) отказываются резонансные методы измерения, неэффективными и практически непригодными становятся использующие режим отражения методы линий передачи (очень большие значения модуля и мало отличающиеся от π значения фазы комплексного коэффициента отражения). В этих условиях практически единствен-

ным выходом (по крайней мере в рамках методов линий передачи с полным заполнением сечения) является применение известного метода линии передачи, основанного на изучении пропускания электромагнитной волны отрезком линии передачи, заполненным исследуемым сегнетоэлектриком.

Однако и применение этого метода таит в себе ряд специфических трудностей, основные из которых встречаются при определении комплексного коэффициента пропускания заполнения отрезка $T_E^* = T_E e^{i\theta_E}$ (вопрос относительно сложного математического алгоритма в настоящее время снимается в связи с передачей расчетов современным ЭВМ).

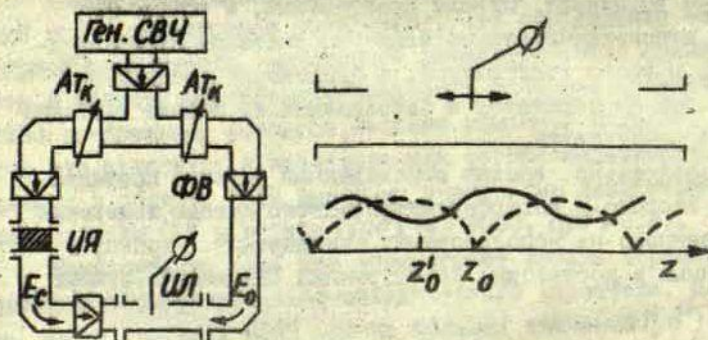
Известны два основных метода экспериментального определения T_E^* - мостовой [1,2,3,4] и интерференционный (метод стоячей волны) [5]. Однако применяется также комбинация этих методов [4,6,7]. При наличии высококачественного калиброванного аттенюатора (не вносящего изменяющийся фазовый сдвиг при изменении затухания) и фазовращателя (не вносящего изменяющегося затухания при изменении фазы) определение T_E^* может быть успешно и эффективно проведено мостовым методом. Если не брать во внимание общие жесткие требования относительно согласования измерительных трактов, то особые проблемы не возникают. Однако практически, к сожалению, указанные высококачественные элементы мостовой схемы труднодоступны и часто отсутствуют, а применение стандартных калиброванных аттенюаторов и фазовращателей обычно приводит к неверным результатам.

Следовательно, вполне определенный интерес привлекает анализ второго - интерферометрического метода измерения T_E^* , основанного на использовании стандартных, широкопространственных и достаточно качественных СВЧ измерительных линий.

I. Интерференционный метод определения комплексного коэффициента пропускания (метод стоячей волны)

I.1. Обычный способ реализации метода. Рассматриваемый метод основан на изучении интерференционной картины, т.е. картины стоячей волны, образованной опорной волной от генератора СВЧ и волной, прошедшей через заполненный исследуемым веществом отрезок линии передачи. Картина стоячей волны исследуется измерительной линией (рис. I).

Первым этапом определения T_c^* исследуемого образца является стандартная операция калибровки интерферометрической схемы. При незаполнении отрезка линии передачи (измерительной ячейки) исследуемым веществом, но при наличии включения этого отрезка в схему измерения, аттенуаторами калибровки в измерительной линии устанавливается режим стоячей волны, когда коэффициент стоячей волны напряженности (КСВН) = ∞ , (т.е. $T_c = 1$) и фиксируется местоположение минимума стоячей волны z_0 . Другими словами, обычная калибровка предполагает достижение равенства в измерительной линии схемы амплитуд опорной (E_0) и прошедшей через исследуемый отрезок линии (E_c) волн.



Р и с. I. Принципиальная схема измерения комплексного коэффициента пропускания методом стоячей волны.

ИЯ - измерительная ячейка; ИЛ - измерительная линия; ФВ - ферритовый вентиль; АТк - калиброванный аттенуатор.

После калибровки измерительная ячейка заполняется исследуемым веществом и снова измеряется КСВН. Фиксируется также новое местоположение минимума стоячей волны z'_0 .

Модуль комплексного коэффициента пропускания T_e соответствующего заполнения ИЯ определяется из соотношения

$$T_e = \frac{E_c}{E_0} = \frac{КСВН-1}{КСВН+1} \quad (1)$$

На практике T_e обычно выражается в децибеллах:

$$T_e(dB) = 20 \lg \left(\frac{КСВН-1}{КСВН+1} \right) \quad (2)$$

Фаза комплексного коэффициента пропускания θ_e исследуемого заполнения определяется измерением смещения минимумов стоячей волны по отношению к положениям Γ условиях незаполнения отрезка линии передачи исследуемым веществом.

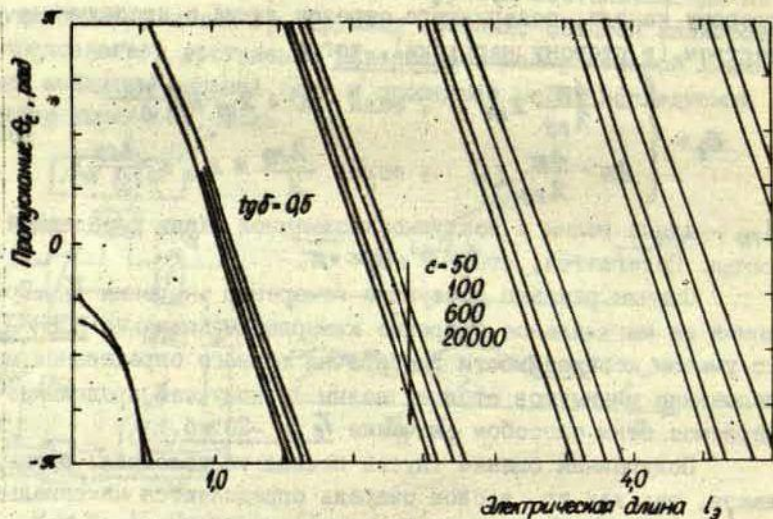
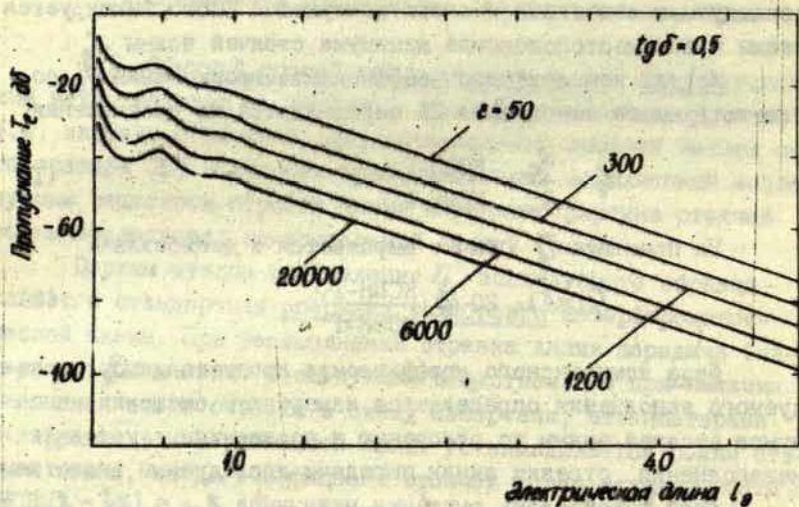
Если фиксировать смещения минимумов $z_m = |z'_0 - z_0|$ в сторону канала, содержащего отрезок линии с исследуемым веществом (в сторону нагрузки), тогда

$$\theta_e = \begin{cases} -\frac{4\pi}{\lambda_{r0}} z_m & , \text{ если } 0 \leq z_m \leq \frac{\lambda_{r0}}{4} \\ 2\pi - \frac{4\pi}{\lambda_{r0}} z_m & , \text{ если } \frac{\lambda_{r0}}{4} \leq z_m \leq \frac{\lambda_{r0}}{2} \end{cases} \quad (3)$$

λ_{r0} - длина волны в воздушнозаполненной части передающей линии. Предполагается, что $-\pi \leq \theta_e \leq +\pi$.

Оценим реально доступные измерению значения T_e . Принимая за минимальное уверенно измеряемое значение $КСВН = 1,22$ (с учетом необходимости достаточно точного определения местоположения минимумов стоячей волны), получаем предельное измеряемое этим способом значение $T_e = -20$ дБ.

Полученная оценка (пусть несколько условная) очень важна, так как ею в свою очередь определяются максимальные значения ϵ и $tg\delta$, доступные измерению рассматриваемым способом. Расчеты согласно общему математическому алгоритму метода (4), проведенные по известным значениям $\epsilon, tg\delta$ и толщины образца d (длины отрезка линии), приводят к следующим



Р и с. 2. Зависимость модуля и фазы комплексного коэффициента пропускания $T_c^* = T_c e^{i\theta_c}$ от электрической длины образца $l_0 = \frac{d}{\lambda_{\nu\epsilon}} \propto \frac{d\sqrt{\epsilon}}{\lambda_0}$ ($\lambda_0 = 3,2$ см, $\lambda_{кр} = 4,6$ см) для ряда фиксированных значений ϵ и $tg\delta$.

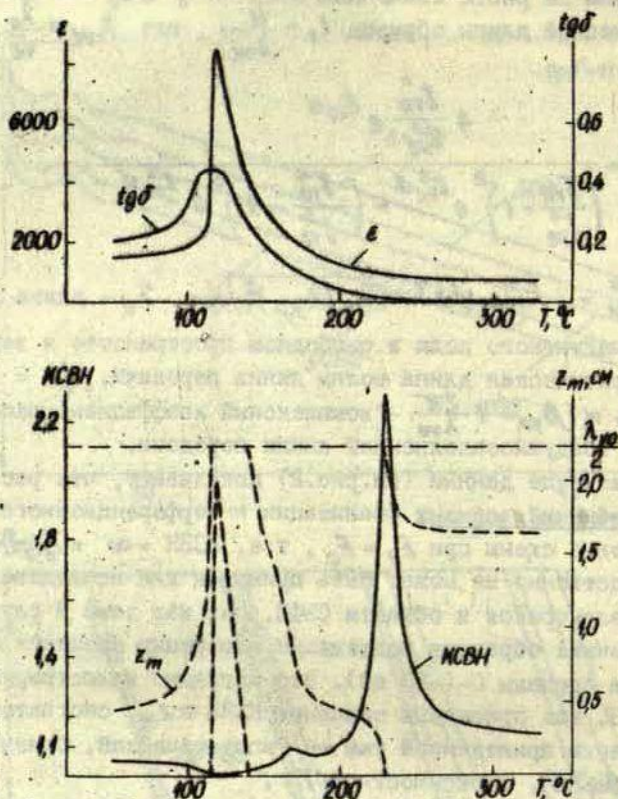
отраженным на рис.2 значениям величин T_e и σ_e как функции от электрической длины образца $l_0 = \frac{d}{\lambda_{ve}}$, где $\lambda_{ve} = \frac{\lambda_0}{v_e}$.

$$T_e^* = \frac{4 \frac{\gamma_{vo}^*}{\gamma_{ve}^*} e^{\gamma_{vo}^* d}}{\left(\frac{\gamma_{vo}^*}{\gamma_{ve}^*} + 1\right)^2 e^{\gamma_{ve}^* d} - \left(\frac{\gamma_{vo}^*}{\gamma_{ve}^*} - 1\right)^2 e^{-\gamma_{ve}^* d}}, \quad (4)$$

где $\gamma_{ve}^* = i \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\epsilon^* - (\lambda_0/\lambda_{kp})^2}$, λ_0 - длина волны электромагнитного поля в свободном пространстве в вакууме, λ_{kp} - критическая длина волны линии передачи, $\gamma_{vo}^* = \alpha_{vo} + i\beta_{vo} \approx i\beta_{vo} = i \frac{2\pi}{\lambda_{vo}}$ - комплексный коэффициент распространения в воздушнозаполненной линии передачи.

Расчеты данные (см.рис.2) показывают, что рассмотренный обычный вариант реализации интерференционного метода (калибровка схемы при $E_0 = E_c$, т.е. КСВН = ∞ и $T_e(gd) = 0$) непосредственно не может быть применен для исследования сегнетоэлектриков в области СЭФП, так как даже в случае очень тонких образцов подлежащие измерению значения T_e выходят за пределы 0-(-20 дБ). Это наглядно иллюстрируется на рис.3, где приведены значения КСВН и Z_m , соответствующие определению приведенной там же гипотетической, близкой к случаю $BaTiO_3$, зависимости $\epsilon(T)$.

Следовательно, применение интерферометрического метода определения T_e^* в случае исследования сегнетоэлектриков в условиях СЭФП в первую очередь требует поиска путей расширения диапазона доступных измерению значений T_e .



Р и с. 3. Зависимости $\epsilon(T)$ и $tg\delta(T)$ и соответствующие им измеряемые в эксперименте значения КСВН, Z_m , если $\lambda_0 = 3,2$ см, $\lambda_{кр} = 4,6$ см, $d = 1$ мм и измерение проводится обычным способом.

2.2. Удвоение динамического диапазона измерения модуля коэффициента пропускания T_e . Расширение диапазона доступных измерению значений T_e методом стоячей волны возможно видоизменением калибровки измерительной схемы: отступая от обычно употребляемого равенства амплитуд опорной и прошедшей через исследуемый отрезок линии волн $E_0 = E_c$

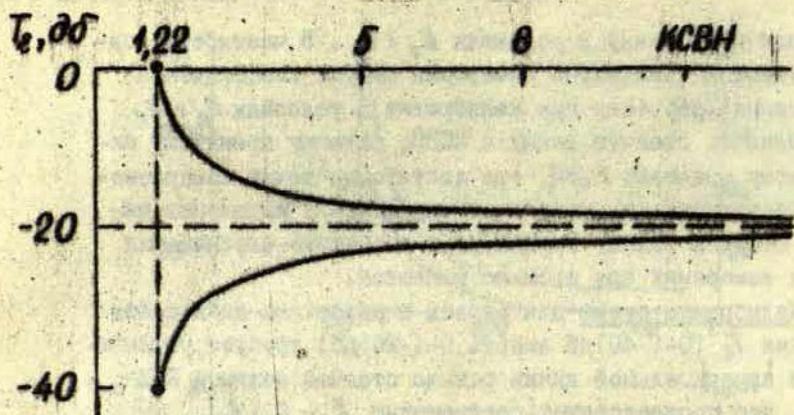
и проводя калибровку в условиях $E_0 < E_c$. В частности, возможно удвоение диапазона измерения модуля коэффициента пропускания $T_c(\text{дБ})$, если при калибровке в условиях $E_0 < E_c$ устанавливать стоячую волну с КСВН₀, равному принятому минимальному значению КСВН, еще достаточно точно измеряемому и обеспечивающему уверенное определение положения минимума стоячей волны. Процедура и расчетные соотношения фазовых измерений при этом не меняются.

Калибровка схемы для работы с удвоенным диапазоном измерения T_c (0-(-40)дБ вместо 0-(-20)дБ) требует установления в измерительной линии режима стоячей волны с КСВН₀ = 1,22, что соответствует соотношению $E_0 = 0,1 E_c$.

Далее, в отличие от случая обычной калибровки схемы при заполнении ИЯ исследуемым веществом с $-20 < T_c(\text{дБ}) < 0$ определяемый в измерительной линии КСВН с понижением T_c будет увеличиваться (E_c постепенно выравнивается с E_0). Если $-40 < T_c(\text{дБ}) < -20$, E_c уже меньше E_0 и ситуация становится аналогичной той, которая наблюдается в измерениях при обычном способе калибровки в диапазоне $-20 < T_c(\text{дБ}) < 0$ (снижение КСВН с понижением T_c). Таким образом, проводя измерения КСВН в пределах от 1,22-∞ и ∞-1,22, каждый интервал изменения КСВН обеспечивает поддиапазон измерения $\Delta T_c = 20$ дБ при общем динамическом диапазоне измерения T_c от 0 до -40 дБ (рис. 4).

Расчет соответствующих значений T_c по непосредственно измеренным значениям КСВН производится по следующим соотношениям:

$$T_c(\text{дБ}) = \begin{cases} 20 \lg \left(\frac{\text{КСВН}_0 - 1}{\text{КСВН}_0 + 1} \right) \left(\frac{\text{КСВН} + 1}{\text{КСВН} - 1} \right) & \begin{array}{l} \text{1-й поддиапазон} \\ -20 < T_c(\text{дБ}) < 0 \\ E_c > E_0 \end{array} \\ 20 \lg \left(\frac{\text{КСВН}_0 - 1}{\text{КСВН}_0 + 1} \right) \left(\frac{\text{КСВН} - 1}{\text{КСВН} + 1} \right) & \begin{array}{l} \text{2-й поддиапазон} \\ -40 < T_c(\text{дБ}) < -20 \\ E_c < E_0 \end{array} \end{cases} \quad (5)$$

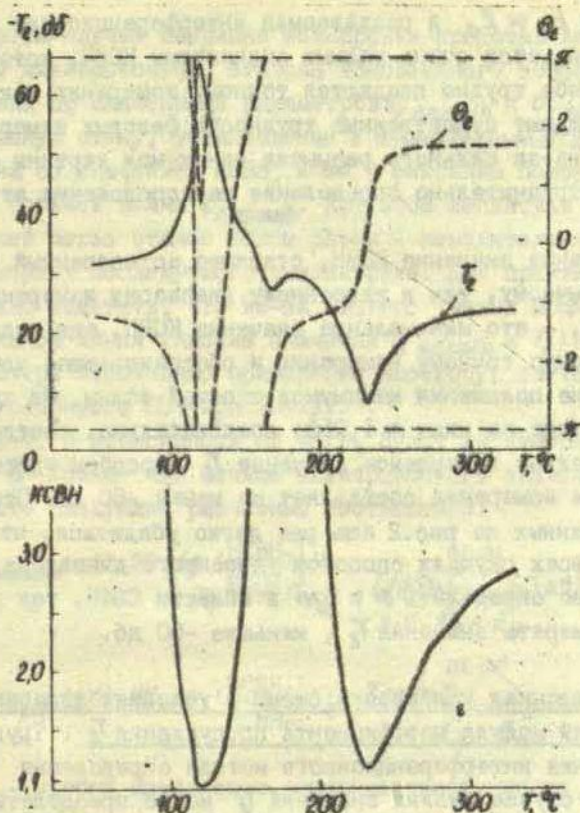


Р и с. 4. Связь модуля коэффициента пропускания T_e с непосредственно измеряемыми значениями КСВН, если при калибровке схемы $E_0 = 0,1 E_c$ и $КСВН_0 = 1,22$.

где $КСВН_0$ - калибровочное (не обязательно равное 1,22) значение коэффициента стоячей волны при условии, что $E_0 < E_c$. В случае $E_0 = E_c$, когда $КСВН_0 = \infty$, соотношение (5) для 2-го поддиапазона переходит в (2).

На рис.5 приведены значения КСВН и χ_m , соответствующие определению зависимости $\varepsilon(T)$ (см.рис.7), если провести калибровку схемы в условиях $E_0 = 0,032 E_c$, т.е. $КСВН_0 = 1,065$ (здесь условно принят непосредственный диапазон измерения T_e 0-(-30) дБ). Как видно, в этом случае (толщина образца $d = 1$ мм) предлагаемый специальный способ калибровки схемы позволяет проводить уверенные исследования в диапазоне $\varepsilon < 5000$, $\text{tg} \delta < 0,3$.

В то же время тщательное ознакомление с данными, приведенными на рис.5, вынуждает сделать вывод, что измерения при $\varepsilon > 5000$, $\text{tg} \delta > 0,3$ рассмотренным способом реализации интерферометрического метода практически ($d > 1$ мм) все еще



Р и с. 5. Значения модуля и фазы комплексного коэффициента пропускания $T_e^* = T_e e^{i\theta_e}$ образца и измеряемые экспериментально значения КСВН, если при калибровке интерферометрической схемы $E_o < E_c$, $KСВН_0 = 1,065$ и исследуются приведенные на рис.3 зависимости $\epsilon(T)$ и $tg\delta(T)$.

недоступны. Основная причина: исчезновение при этом (из-за больших значений ϵ , $tg\delta$, следовательно, низких значений T_e) наблюдаемой и исследуемой в измерительной линии картины стоячей волны. Дело в том, что в этом случае амплитуда прошедшей, через ИЯ волны становится гораздо меньше амплитуды

опорной волны $E_c \ll E_0$ и создаваемая интерференционная картина характеризуется очень малыми значениями КСВН, которые уже сами по себе трудно поддаются точному измерению и, кроме того, порождают существенные трудности фазовых измерений, так как из-за сильного размытия минимумов картины стоячей волны затруднительно определение местоположения этих минимумов.

Минимальное значение КСВН, ставящее естественный предел как обычному, так и удвоенному диапазону измерения $T_c(\varphi)$ (см. рис. 4), - это минимальное значение КСВН, еще поддающееся достаточно точному измерению и обеспечивающее уверенное определение положения минимумов стоячей волны. На практике это значение не ниже $\approx 1,065$, следовательно, соответствующее предельно измеряемое значение T_c способом удвоенного диапазона измерения составляет не менее -60 дБ. Отсюда с учетом данных на рис. 2 еще раз легко убедиться, что далеко не во всех случаях способом удвоенного диапазона измерения можно определить ε и $\text{tg} \delta$ в области СЭФП, так как приходится измерять значения T_c , меньшие -60 дБ.

2.3. Эталонная калибровка схемы в условиях измерения низких значений модуля коэффициента пропускания T_c . Трудности применения интерференционного метода определения $T_c^* = T_c e^{i\theta_c}$ в случае низких значений T_c можно преодолеть путем повторного пересмотра и изменения традиционной процедуры калибровки измерительной схемы. Обеспечение благоприятной для измерения КСВН (1,2-25) и смещения минимумов Z_m картины стоячей волны в условиях низких значений T_c образца требует отказаться от калибровки измерительной схемы воздушнозаполненной (пустой) ИЯ, обладающей значениями $T_c(\varphi) = 0$ и $\theta_c = 0$. Вместо нее следует пользоваться калибровочным эталоном комплексного коэффициента пропускания, по значению модуля коэффициента, близкого к измеряемым значениям T_c . В качестве такого эталона может служить отрезок линии, заполненный диэлектриком с подходящими и известными значениями ε и $\text{tg} \delta$, а также любые другие элементы СВЧ-трактов (напр., фиксированный аттенуатор), обладающие подходящим и известным значением комплексного коэффициента пропускания.

В этом случае операция калибровки представляет собой включение калибровочного эталона комплексного коэффициента пропускания со значениями параметров $T_{\epsilon \text{ калибр}}$ и $\theta_{\epsilon \text{ калибр}}$ в измерительную схему, установление в измерительной линии стоячей волны со значением КСВН₀ = ∞ и фиксацию положения минимума стоячей волны $z_{0 \text{ калибр}}$. При этом амплитуды опорной и прошедшей через эталон волны равны - измерительная ячейка не содержит исследуемого диэлектрика. Для практики очень важно заметить, что из-за низкого уровня мощности в измерительной линии (низкие значения $T_{\epsilon \text{ калибр}}$ и T_{ϵ}) в качестве индикатора необходимо применение высокочувствительного супергетеродинного СВЧ-приемника.

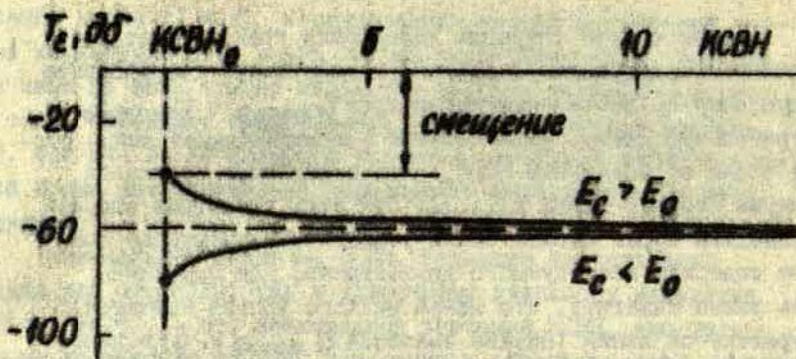
Далее, в зависимости от того, будет ли измеряемое значение T_{ϵ} больше или меньше калибровочного значения $T_{\epsilon \text{ калибр}}$ имеют место следующие расчетные соотношения:

$$T_{\epsilon}(dB) = \begin{cases} T_{\epsilon \text{ калибр}}(dB) + 20 \lg \left(\frac{КСВН - 1}{КСВН + 1} \right); & \text{если } T_{\epsilon}(dB) < T_{\epsilon \text{ калибр}}(dB) \\ & \text{т.е. } E_{\epsilon} < E_0 \end{cases} \quad (6)$$

$$\begin{cases} T_{\epsilon \text{ калибр}}(dB) - 20 \lg \left(\frac{КСВН - 1}{КСВН + 1} \right); & \text{если } T_{\epsilon}(dB) > T_{\epsilon \text{ калибр}}(dB) \\ & \text{т.е. } E_{\epsilon} > E_0 \end{cases}$$

где КСВН - удобно измеряемое значение коэффициента стоячей волны напряжения, когда измерительная ячейка содержит исследуемое вещество, а калибровочный эталон из схемы исключен. Другими словами, соответствующий выбор значения $T_{\epsilon \text{ калибр}}$ позволяет смещать динамический диапазон измерения в область подлежащих определению низких значений T_{ϵ} .

Рассматриваемая ситуация фактически представляет собой обобщенный случай реализации интерференционного метода измерения T_{ϵ} , органически включающего в себя рассмотренные выше частные случаи: обычный - с калибровкой в условиях КСВН₀ = ∞, $T_{\epsilon \text{ калибр}}(dB) = 0$, а также с удвоением диапазона измерений - с калибровкой в условиях КСВН₀ ≠ ∞, $T_{\epsilon \text{ калибр}}(dB) = 0$.



Р и с. 6. Образование динамического диапазона измерения T_c в случае калибровки схемы эталоном комплексного коэффициента пропуска с отличным от нуля значением модуля $T_{\text{калибр}} = -60$ дБ.

Как это наглядно показано на рис.6, при наличии $T_{\text{калибр}}(\text{дБ}) \neq 0$ фактически имеем соответственно смещенный, симметричный относительно $T_{\text{калибр}}$ удвоенный динамический диапазон измерений $T_c(\text{дБ})$ (ср. с рис.4).

Расчет фазы θ_c в случае эталонной калибровки измерительной схемы проводится по общему соотношению (3), где при определении значений величины Z_m исследуемого образца за значение Z_0 берется смещенная на величину $Z_{m \text{ калибр}}$ в сторону от нагрузки координата минимума $Z'_0 \text{ калибр}$ стоячей волны при калибровке.

$$Z_{m \text{ калибр}} = \begin{cases} -\frac{\lambda_{\text{вс}} \theta_c}{4\pi}, & \text{если } -\pi \leq \theta_{\text{калибр}} \leq 0 \\ \frac{(2\pi - \theta_{\text{калибр}}) \lambda_{\text{вс}}}{4\pi}, & \text{если } 0 \leq \theta_{\text{калибр}} \leq \pi \end{cases} \quad (7)$$

Таким образом, подбор соответствующего значения величины $T_{\text{калибр}}$ калибровочного эталона позволяет обеспечить оптимальные условия измерения практически любых значений, открывая тем самым возможности успешного применения интерференционного метода для исследования СЗ в условиях СЭП без ограничений в отношении измеряемых значений ε и $\text{tg} \delta$.

З а к л ю ч е н и е

Проведенный анализ потенциальных возможностей интерференционного метода определения комплексного коэффициента пропускания $T_e^* = T_e e^{i\theta_e}$ открывает путь широкому применению классического метода пропускания отрезка линии передачи для СВЧ диэлектрических исследований сегнетоэлектриков. Особой ценностью интерференционного метода (метода стоячей волны) вообще и рассмотренных частных вариантов его реализации является возможность обойтись без труднодоступных высококачественных аттенуаторов и фазовращателей.

Предлагаемые специальные способы калибровки измерительной схемы позволяют создать оптимальные условия определения T_e^* для всех реально встречаемых значений его модуля T_e , следовательно, любых измеряемых значений ϵ и $tg\delta$. Подлежащие измерению значения фазы θ_e лежат в пределах от $+\pi$ до $-\pi$ и возникающие трудности их определения в случае низких значений T_e устраняются одновременно с решением проблемы определения модуля T_e .

В рамках настоящей работы предполагается проведение измерений ϵ и $tg\delta$ согласно общему математическому алгоритму метода пропускания отрезка линии передачи (4). Возможна и давно известна организация измерений также в соответствии с частным алгоритмом метода в условиях, когда толщина образца (длина отрезка линии) достаточно большая, чтобы значения модуля T_e и фазы θ_e находились в линейной зависимости от последней. В этом случае искомые значения ϵ и $tg\delta$ находятся по определению изменений T_e и θ_e в зависимости от толщины образца [1,3,4,6,7]. Трудности, возникающие при традиционных способах измерения в условиях низких значений T_e , аналогичные общему случаю, успешно могут быть преодолены предлагаемыми специальными способами проведения измерений. Однако, по нашему мнению, этот метод является слишком трудоемким для температурных исследований, так как требует

многократного повторения циклов измерений при различных толщинах образца.

В заключение отметим, что несмотря на кажущуюся простоту и наглядность интерференционного метода, успешное его применение требует высококвалифицированной технической реализации. Особое внимание следует уделить требованию тщательного согласования узлов измерительной схемы и в особенности той части тракта, которая содержит измерительную линию. Только в условиях интерференции первичных бегущих от образца и генератора волн, т.е. предельно исключая любые вторичные, связанные с паразитными отражениями волны, полученные результаты измерений T_c и θ_c будут адекватно передавать свойства исследуемого образца вещества. Техника согласования СВЧ-трактов общеизвестна и достаточно хорошо доступна, все зависит от качества проведения этой работы [8,9].

Авторы работы выражают надежду, что предлагаемые специальные способы реализации методики получит успешное внедрение и будут стимулировать дальнейшее расширение и углубление СВЧ диэлектрических исследований в условиях сегнетоэлектрических фазовых переходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М., 1963. 403 с.
2. Benedict T.S., Durand J.L. Dielectric Properties of Single Domain Crystals of BaTiO_3 at Microwave Frequencies. - Phys.Rev., 1958, vol.109, No.4, p.1091-1093.
3. Jäckle W. Messung der komplexen Dielektrizitätskonstante von Seignettesalz bei der Frequenz 10 GHz in Abhängigkeit von der Temperatur und einer elektrischen Vorspannung. - Z.angew.Phys., 1960, Bd.12, H.4, S.148-155.
4. Rost A. Messung dielektrischer Stoffeigenschaften. Berlin, 1978. 206 S.

5. Абраров В.Н., Петров В.М., Демидова И.Г. Установка для исследования свойств диэлектриков на СВЧ. - В кн.: Диэлектрические материалы радиоволлектроники. М., 1978, с.38-44.

6. Burdick G.A., Lyon T.J., Pippin J.B. Measurements of Large Dielectric Constants and Loss Tangents at 35 Gc/s. - IEEE Trans. Instrumentation and Measurement, 1964, vol. IM-13, No.4, p.318-323.

7. Magid M. Precision Determination of the Dielectric Properties of Nonmagnetic High-Loss Microwave Materials. - IEEE Trans. Instrumentation and Measurement, 1968, vol. IM-17, No.4, p.291-298.

8. Стариков В.Д. Методы измерения на СВЧ с применением измерительных линий. М., 1972. 144 с.

9. Бродский Л.Н. Согласование волноводных трактов. М., 1965. 82 с.

Статья поступила 20 апреля 1979 года.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ЗОЛОТЯЕКО Э.В., ИОЛИН Е.М. Исследование структурных фазовых переходов методом рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения..... 3
2. ЛИБЕРТС Г.В. Исследование ГВГ вблизи фазового перехода в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках. 36
3. ШЕБАНОВ Л.А. Аддитивность периодов кристаллической решетки в некоторых сегнетоэлектрических твердых растворах на основе титанатов бария и стронция..... 75
4. ОЗОЛИНЫШ М.П. Исследование частотных зависимостей электрооптических коэффициентов керамики ЦТСЛ в области частот механического резонанса..... 98
5. ДИМАЗА В.И. Особенности точечных дефектов и механизма электропроводности в керамике ЦТСЛ.....107
6. ФРЕЙМАНИС В.А., КРУЧАН Я.Я., УГРЮМОВА М.А. Рентгеноструктурные исследования сосуществования двух фаз в твердых растворах на основе цирконата-титаната свинца.....131
7. ФРЕЙМАНИС В.А., КРУЧАН Я.Я. Двухфазность и аномалии электрофизических свойств твердых растворов цирконата-титаната свинца.....140
8. ШЕБАНОВ Л.А., ПЕРРО И.Т. Характеристические температуры Дебая некоторых соединений со структурой перовскита по данным ультразвуковых и рентгеноструктурных исследований.....149

9. БРОКС А.Я., ТАКЕРЕ З.А., БИРКС Э.Х. Оптимизация метода пропускания отрезка линии передачи для СВЧ диэлектрических измерений в области сегнетоэлектрического фазового перехода.....166

✓ 3

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ
Межведомственный сборник научных трудов
Под общей редакцией В.Я.Фрицберга

Редактор В.Полмане
Технический редактор М.Дреймане
Корректор Б.Янсоне

Подписано к печати 26.II.1979. ЯТ I2382 Ф/б 60x84/16.
Бумага М1.И1,8 физ.печ.л.И1.6 усл.печ.л. 8,8 уч.-изд.л.
Тираж 600 экз. ЗАКАЗ №1692. Цена 88 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 226098, 6. Райниса, 19
Отпечатано на ротатипе, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки