

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. П. Стучки
Проблемная лаборатория физики сегнетоэлектриков
и пьезоэлектриков

Андрис Янович
А. Б Р О К

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОБЩЕННОГО ЗАКОНА КЮРИ-ВЕЙССА
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических
наук, доцент В. ФРИЦБЕРГ

Рига 1974

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава I Сегнетоэлектрические фазовые переходы и диэлектрическая проницаемость в неполярной фазе перовскитовых сегнетоэлектриков	I4
§1 Феноменологическое рассмотрение сегнетоэлек- трических фазовых переходов и температурной зависимости диэлектрической проницаемости ..	I5
§2 Классическая динамическая теория кристалли- ческой решетки и диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков	29
А. Компенсация линейной близко- и далеко - действующей сил в ионных кристаллах	31
Б. Метод постулирования при рассмотрении об- общенного закона Кюри-Вейсса в классичес- кой динамической теории сегнетоэлектри- чества	38
§3 Статистическое рассмотрение диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков	43
А. Статистический подход к проблеме изучения смещений "сегнетоактивных" ионов (модель А0)	47
Б. Использование статистических методов в классической динамической теории решетки (модель АНО)	45

Глава II	Методика экспериментального изучения диэлектрической проницаемости в неполярной фазе поликристаллических сегнетоэлектриков	69
§4	Общие вопросы постановки эксперимента	69
А.	Основные требования к методике экспериментального определения температурной зависимости диэлектрической проницаемости	70
Б.	Обзор СВЧ методик определения диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков ..	75
§5	СВЧ метод короткого замыкания и его резонансная модификация для определения диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков	81
А.	Метод короткого замыкания с диэлектрическим трансформатором	83
Б.	Метод резонанса короткозамкнутого отрезка передающей линии (РОЩ-К)	97
§6	Техника обработки результатов непосредственных экспериментальных измерений	113
Глава III	Экспериментальные результаты изучения перовскитовых сегнетоэлектрических твердых растворов и их обсуждение	118
§7	Проверка выполнения обобщенного закона Кюри-Вейсса и определение значений его характерных параметров	118
А.	Некоторые исходные характеристики исследуемых объектов и замечания к технике эксперимента	118

Б. Сегнетоэлектрические твердые растворы с четким фазовым переходом	123
В. Сегнетоэлектрические твердые растворы с размытым фазовым переходом	131
§8 Концентрационные зависимости параметра компенсации линейной близко- и дальнедействующей сил и параметра анигармоничности в системах твердых растворов	146
§9 Термодинамическое рассмотрение концентрационной зависимости значений параметров обобщенного закона Кюри-Вейсса	159
А. Феноменологическая теория сегнетоэлектрических твердых растворов	160
Б. Определение термодинамического типа твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$	169
Заключение	174
Литература	182

В В Е Д Е Н И Е

Физика сегнетоэлектриков (СЭ), включающая физику сегнетоэлектрических фазовых переходов (СЭФП), в настоящее время занимает видное место в общем плане исследования свойств твердого тела. Обладающие всеми известными видами электрической поляризации твердых тел (диэлектрической, пьезо- и пироэлектрической), при этом в ряде случаев совместно с выраженными полупроводниковыми или магнитными свойствами, СЭ по праву входят в число наиболее сложных, интересных и перспективных объектов физики твердого тела /1, 2, 3, 4, 5, 6/. Количество и разнообразие физических свойств СЭ значительно возрастает, если кроме номинально чистых химических соединений учесть также наличие многочисленных сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР).

Бастоящий этап развития физики сегнетоэлектричества характерен тем, что наряду с продолжением синтеза и изучением новых СЭ значительно обновляется интерес к расширенным и углубленным исследованиям классических СЭ и СЭТР /7/. Проводимые на базе вновь разработанных или уточненных методов и использующих образцы высокого качества, эти работы направлены на все более всестороннее и прецизионное изучение основных явлений и закономерностей

стей физики СЭ и СЭФП. В этой связи особый интерес представляет состояние работ в области физики СЭТР.

Обладая широкими возможностями вариации состава и обеспечивая эффективное управление физическими свойствами, СЭТР в настоящее время играют существенную роль в создании целого ряда уникальных сегнетоматериалов технического назначения, а также представляют большой интерес с точки зрения возможностей удобного изучения многих важных для понимания самого явления сегнетоэлектричества взаимосвязей состав-структура-свойства вещества. В то же время обзор и анализ работ по тематике СЭТР указывает на явную недостаточность в сфере не более глубокого экспериментального и теоретического исследования.

Основной причиной отсутствия систематических и достаточно широко развитых работ в области СЭТР является, по-видимому, особая сложность их строения по сравнению с классическими СЭ - простыми химическими соединениями. Во-первых, это особая сложность атомарного строения СЭТР, связанная с нарушением в соответствующей подрешетке (подрешетках) ценного свойства трансляционной симметрии. Во-вторых, это наличие специфической микроструктуры образцов СЭТР, получаемых в виде поликристаллов, ибо проблема синтеза качественных монокристаллических СЭТР в подавляющем большинстве случаев пока еще не решена. Указанные трудности, безусловно, играют определенную тормозящую роль в развитии физики СЭТР, однако не снижают актуальности

самой проблемы.

Основная исходная информация, по крайней мере для классических перовскитовых СЭТР, относится еще к периоду 1950 - 1960 г. и не получила необходимого пополнения и уточнения. За исключением нескольких недавно появившихся работ [8, 9, 10], слабо развивается теория СЭТР. Развитие последней существенно ограничено отсутствием надежной и достаточно полной эмпирической информации, которая в свою очередь не может быть накоплена без всестороннего и систематического изучения СЭТР современными методами и средствами эксперимента. Следовательно, дальнейшее развитие исследований СЭТР в настоящее время представляет собой одну из актуальных задач физики сегнетоэлектричества и требует пристального внимания как экспериментаторов, так и теоретиков.

Среди множества проблем физики СЭ и СЭФП одно из центральных мест занимает проблема температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$. Являясь одной из важнейших макроскопических характеристик СЭ, зависимость

$\epsilon(T)$ наиболее непосредственно отражает эволюцию тонкого баланса сил взаимодействия структурных элементов вещества, нарушение которого собственно и приводит к СЭФП. Последнее, как известно, характеризуется поляризационной аномалией и отражается на зависимости $\epsilon(T)$ в виде хорошо выраженного максимума. Очевидно, изучение зависимости $\epsilon(T)$

имеет первостепенное значение в рамках теоретического и экспериментального исследования СЭТР.

Ставшие стандартными характеристиками любых СЭ, зависимости $\epsilon(T)$ составляют основную часть исходной информации о конкретных СЭТР. Однако обзор существующих данных выявляет ряд весьма значительных пробелов. Вплоть до настоящего времени единственной основной информацией, получаемой из традиционных зависимостей $\epsilon(T)$, является общий вид кривой (особенно в области СЭФП) и значение температуры T_M , при которой наблюдаются максимальные значения диэлектрической проницаемости ϵ_M . Систематические и углубленные рассмотрения $\epsilon(T)$ с учетом особенностей строения СЭТР, приводящих к выводу о принципиальных отличиях этой зависимости по сравнению с высококачественными СЭ — простыми химическими соединениями (моно- и поликристаллами), малочисленны. В то же время такие отличия имеются и тщательное изучение их очень важно не только в пределах физики СЭТР, но и как характерный частный случай исследования поведения обобщенной восприимчивости при фазовых переходах в сложных физических системах вообще.

Очень важным аспектом рассмотрения $\epsilon(T)$ в СЭТР, впрочем как и любых СЭ вообще, является проблема выяснения закономерности, которой подчиняется зависимость $\epsilon(T)$ в н е д о л я р н о й (параэлектрической) фазе веществ-

ва. Последняя в настоящее время становится особо актуальной в связи с успешным развитием применительно к СЭФП современных представлений динамической теории решетки, а также разработкой и необходимости экспериментальной проверки ряда модельных подходов к описанию физических процессов в неполярной фазе СЭ.

В большинстве работ, следуя феноменологической теории СЭФП Ландау-Гинзбурга-Девоншира (ЛГД), при рассмотрении этой проблемы ограничиваются лишь температурной областью вблизи СЭФП. Полагая реально наблюдаемые ФП точечными и отождествляя температуры максимума $\varepsilon(T) - T_M$ и фазового перехода T_c , для участка зависимости $\varepsilon(T)$, непосредственно примыкающего к ее максимуму, обычно предполагается выполнение "классического" закона Кюри-Вейсса (КВ) $\varepsilon(T) = C'_w (T - T'_0)^{-1}$. Под таким углом зрения проведены практически все работы по изучению $\varepsilon(T)$ СЭ, в том числе и наиболее систематические и содержательные ранние исследования СЭТР /11, 12/. Однако вопрос о закономерности, которой следует зависимость $\varepsilon(T)$ в неполярной фазе в целом, при этом остается открытым.

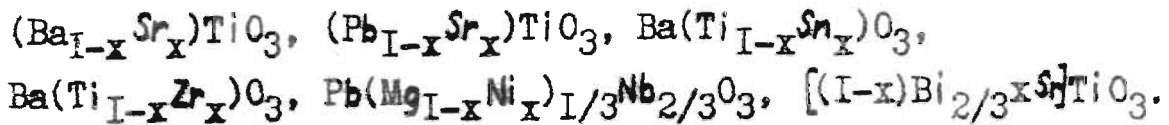
В настоящее время известно всего несколько работ, посвященных специальному изучению этого вопроса. На основе экспериментального исследования некоторых перовскитовых СЭ и СЭТР делается вывод, что зависимость $\varepsilon(T)$ в неполярной фазе в целом подчиняется "обобщенному" закону

Кюри-Вейсса $\varepsilon(T) = \varepsilon_1 + C_w(T - T_0)^{-1}$ /13, 14/. Классический закон Кюри-Вейсса при этом может быть представлен как частный случай обобщенного закона, имеющий место в приближении $\varepsilon_1 \ll \frac{C_w}{T - T_0}$, т. е. вблизи СЭФП. Однако дальнейшее изучение соответствующей проблемы, кроме теоретической работы /15/, пока еще не проведено. В то же время с появлением работы /16/ встал принципиально важный вопрос о выполнении закона Кюри-Вейсса вообще (как классического, так и обобщенного) для перовскитовых СЭ (соединений и СЭТР), обладающих размытым СЭФП. Было установлено, что для ряда перовскитовых СЭ сложного состава, при том как в виде монокристаллов, так и поликристаллов (например, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и др., а также их взвешенных СЭТР), $\varepsilon(T)$ в значительном интервале температур $T > T_M$ существенно отличается от поведения, характеризуемого классическим законом КВ. При этом было найдено, что в пределах исследуемого интервала температур хорошо выполняется зависимость типа $\varepsilon^{-1}(T) = A + B(T - T_M)^2$. Следовательно, изучение зависимости $\varepsilon(T)$ СЭТР выше ее максимума в области СЭФП в настоящее время представляет собой задачу, имеющую важное значение не только в рамках исследования перовскитовых СЭТР, но и для физики СЭ вообще. Получаемые при этом экспериментальные результаты должны, по-видимому, стимулировать дальнейшее развитие теоретических работ по проблеме СЭФП.

Исходя из всего выше отмеченного, была проведена настоящая диссертационная работа, посвященная изучению ряда типичных систем перовскитовых СЭТР путем исследования их температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$.

Основной целью работы явилось тщательное экспериментальное изучение $\epsilon(T)$ в широком интервале температур выше ее максимума и развитие физической интерпретации полученных результатов на основе соответствующих модельных теорий СЭФП и термодинамической теории СЭТР. При этом был выбран следующий аспект рассмотрения зависимости $\epsilon(T)$: изучение выполнения обобщенного закона КВ с последующим определением концентрационных зависимостей его характерных параметров в неполярной фазе СЭТР и рассмотрение отклонения от этого закона вблизи максимума зависимости $\epsilon(T)$ в связи с наличием области размытого СЭФП. Этот подход предполагает конкретный, экспериментально уже достаточно хорошо оправдавший себя вариант представления нелинейного характера зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ /13, 14, 17/ и привлекает тем, что он позволяет с более общих позиций вести рассмотрение также классического закона КВ, уточняя содержание и пределы применимости последнего в случае изучения реальных СЭФП.

Объектами исследования являлись перовскитовые СЭТР, характеризующиеся различной шириной области размытого СЭФП и входящие в состав следующих шести систем СЭТР:



Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения.

Первая глава посвящена обсуждению теоретических вопросов изучения диэлектрической проницаемости в неполярной фазе СЭ. Кратко обсуждаются основные проблемы феноменологического (макроскопического) и микроскопического подходов и анализируется адекватность эксперименту различных теоретических выводов и предположений. При этом центральное место занимает выяснение соотношений между эмпирическими "классическим" и "обобщенным" законами КВ и рассмотрение простейших динамических и статистических моделей, открывающих соответствующее их микроскопическое содержание. Показывается возможность экспериментальной оценки значений двух важных параметров микроскопических моделей, характеризующих существующий в СЭ тонкий баланс квазиупругой - возвращающей и электрической - смещающей сил.

Во второй главе излагаются вопросы методики экспериментальных исследований. Наряду с установлением основных требований к проведению экспериментального определения зависимости $\epsilon(T)$ в аспекте изучения обобщенного закона КВ поликристаллических СЭ, дается краткий обзор соответствующих СВЧ методик измерения. Основное место отведено изложению важнейших оригинальных

результатов, полученных автором при изучении СВЧ методов исследования СЭ. В заключении главы обсуждается техника обработки непосредственных результатов измерений.

Третья глава содержит изложение и обсуждение полученных в настоящей работе результатов исследования. Показывается четкое выполнение обобщенного закона КВ для твердых растворов всех изученных систем СЭТР и приводятся установленные концентрационные зависимости значений его характерных параметров. На основе этих результатов и проведенного в главе I обсуждения микроскопических моделей рассмотрения $\xi(T)$, найдены концентрационные зависимости значений важнейших микроскопических параметров модельного представления перовскитовых СЭ. Глава заканчивается обсуждением термодинамического рассмотрения концентрационной зависимости значений параметров классического закона КВ для СЭТР с четким фазовым переходом.

В заключении резюмируется изложение диссертационной работы и приводятся основные ее выводы.

Настоящая диссертация в целом содержит 194 страниц, из которых 45 страниц приходится на рисунки, таблицы и список литературы. Последний отражает ссылки только на основные использованные в настоящей работе литературные источники.

ГЛАВА I СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ В
НЕПОЛЯРНОЙ ФАЗЕ ПЕРОВСКИТОВЫХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Сегнетоэлектрические фазовые переходы (СЭФП), как и любые другие фазовые переходы вообще, представляют собой типичный пример коллективного явления в системе многих сильно взаимодействующих частиц и поэтому соответствующее теоретическое рассмотрение вопросов в настоящее время связано с значительными методологическими трудностями. В этой связи имеем целый ряд в различной степени упрощенных рассмотрений проблемы, которые, соответственно, с различной степенью полноты и адекватности отражают наиболее существенные черты явления.

Основными достижениями прошедшего периода развития физики СЭ и СЭФП являются, по-видимому, построение феноменологической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира /ЛГД/ и развитие микроскопических представлений на основе рассмотрения особенностей динамики кристаллической решетки. В связи с последним следует отметить создание т. н. динамической теории сегнетоэлектричества Гинзбурга-Андерсона-Кохрена /ТАК/, а также развитие статистических методов для рассмотрения движения структурных элементов интересующих физических систем. Соответствующие вопросы

достаточно подробно излагаются в ряде монографий и учебников /1, 2, 3, 4, 5, 6/, вследствие чего в настоящей главе будут обсуждаться лишь сугубо конкретные, определенные темой работы вопросы.

§1. Феноменологическое рассмотрение СЭФП и температурной зависимости диэлектрической проницаемости

В настоящее время общепринятым макроскопическим методом рассмотрения проблемы СЭФП и температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ является описание явлений в рамках феноменологической термодинамической теории ЛГД /1, 2, 4, 6, 18/. При этом оперируют термодинамическими функциями свободной энергии Гельмгольца F (свободной энергией) или свободной энергии Гиббса Φ (термодинамическим потенциалом), которые обычно представляются в виде полиномов - разложений по степеням и произведениям компонент таких описывающих состояние системы параметров как электрическая поляризация и механическая деформация. В этой связи предполагается возможность описания состояний физической системы в обеих фазах в б л и з и СЭФП термодинамической функцией одинаковой аналитической формы, а также пренебрегают особенностями этих функций в точке ФП. Это безусловно свидетельствует о более или менее удачном приближенном характере подос-

ного рассмотрения, однако в целом ряде случаев теория ЛГД все же находится в достаточно хорошем согласии с экспериментом, чем собственно и обусловлено ее широкое применение для феноменологического рассмотрения СЭ вблизи СЭФП.

В случае рассмотрения перовскитовых СЭ в условиях наличия внешнего электрического поля и в пренебрежении электромеханическими эффектами, имеем следующее выражение для плотности термодинамического потенциала /1, 18/:

$$\begin{aligned} \Phi(T, P) = & \Phi_0 + \alpha(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2}\beta_1(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \\ & + \beta_2(P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_z^2) + \frac{1}{3}\beta_3(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + \\ & + \beta_4 [P_x^4(P_y^2 + P_z^2) + P_y^4(P_x^2 + P_z^2) + P_z^4(P_y^2 + P_x^2)] + \\ & + \beta_5 P_x^2 P_y^2 P_z^2 - P_x E_x - P_y E_y - P_z E_z \end{aligned} \quad (I-1)$$

где T - температура; P_x, P_y, P_z - компоненты вектора поляризации, представляющего в общем случае сумму спонтанной и индуцированной внешним электрическим полем поляризаций ($\vec{P} = \vec{P}_s + \vec{P}_{\text{инд}}$); E_x, E_y, E_z - компоненты внешнего электрического поля; $\alpha, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$ - коэффициенты разложения.

Ограничиваясь рассмотрением лишь области неполярной (параэлектрической) фазы СЭ, имеем $\vec{P}_s = 0$ и $\vec{P} = \vec{P}_{\text{инд}}$. Далее, если направить внешнее электрическое поле вдоль любой из главных осей кристалла, будем иметь $P = P_i$ ($i = x, y, z$) и выражение (I-1) значительно упрощается:

$$\Phi(T, P) = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{1}{2}\beta_1 P^4 + \frac{1}{3}\beta_3 P^6 - PE \quad (I-2)$$

Применяя условие термодинамического равновесия $(\frac{\partial \Phi}{\partial P})_T = 0$, устанавливается взаимосвязь поляризации и электрического поля $E(P)$

$$2\alpha P + 2\rho_1 P^3 + 2\rho_2 P^5 = E \quad (I-3)$$

Наконец, в приближении слабого электрического поля (пренебрегается нелинейность зависимости $E(P)$) определяется обратная диэлектрическая восприимчивость ϵ^{-1} :

$$\epsilon^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P} = 2\alpha \quad (I-4)$$

Соотношение (I-4) определяет фундаментально важную в теории ЛГД связь коэффициента разложения α с экспериментально измеряемой величиной - диэлектрической восприимчивостью ϵ или проницаемостью $\epsilon \approx 4\pi\epsilon$. Она имеет место независимо от направления электрического поля (неполярная фаза является изотропной относительно диэлектрической поляризации), в то время как соотношение типа (I-3) вообще "анизотропно" - зависит от направления электрического поля /20/.

Следуя предположению о линейном характере температурной зависимости коэффициента α вблизи СЭФ $\alpha(T) = \alpha_w [T - T'_0]$ (T'_0 - температура Кюри-Вейсса), получаем выражение классического закона Кюри-Вейсса /КВ/ для температурной зависимости ϵ или ϵ СЭ в неполярной фазе вблизи СЭФ:

$$\epsilon(T) = [2\alpha_w (T - T'_0)]^{-1} = C_w^{\epsilon'} (T - T'_0)^{-1} \quad C_w^{\epsilon'} = (2\alpha_w)^{-1} \quad (I-5)$$

$$\varepsilon(T) = 2\pi [\alpha_w (T - T_0')]^{-1} = C'_w (T - T_0')^{-1} \quad C'_w = 2\pi \alpha_w^{-1} \quad (I-6)$$

Классический закон КВ, согласно которому обратная диэлектрическая проницаемость (восприимчивость) *линейно* зависит от температуры вблизи СЭФП, действительно имеет место для многих СЭ - простых химических соединений со структурой типа перовскита. Выполнение этого закона является наиболее существенным показателем применимости теории ЛГД вообще, так как температурная зависимость коэффициента α в теории предопределяет основной температурный ход также других физических величин СЭ.

Однако, как уже было отмечено во введении, проблема температурной зависимости $\varepsilon(T)$ в неполярной фазе вовсе не исчерпано рассмотрением только классического закона КВ. Развитие соответствующих исследований показало, что зависимость $\varepsilon^{-1}(T)$ в неполярной фазе в целом носит *нелинейный* характер [13, 14, 17]. В этой связи при постановке данной работы было обращено внимание на следующие два важных момента, определяющие применимость теории ЛГД и классического закона КВ.

Во-первых, это *точечный* характер СЭФП в рамках теории ЛГД и связанные с этим вопросы рассмотрения реальных СЭФП. Будучи феноменологической теорией и поэтому совершенно не рассматривающая физический механизм ФП, она отражает ФП как факт. Это по сути дела теория, описывающая общее характерное поведение и свойства системы (спонтанная поляризация, теплоемкость, ди -

электрическая проницаемость и др.) в неполярной и полярной фазах СЭ вблизи СЭФП. Наличие последнего отражается как своеобразная точка "сшивания" фаз, в которой вещество претерпевает скачкообразную аномалию соответствующих свойств. Как уже отмечалось, явление ФП как реальное физическое явление, обладающее собственным механизмом, в теории ЛГД не рассматривается - оно "стянуто" в точку. Следовательно, на примере теории ЛГД имеем предельно идеализированное представление - описание реальных ФП в виде точечных ФП /ГФД/.

В то же время экспериментальное и более глубокое - микроскопическое теоретическое изучение ФП указывает на аномалии поведения различных физических величин не только в точке, а в некоторой области значений соответствующих характеристик внешних условий существования исследуемой системы. Последнее убедительно свидетельствует о реальном наличии кроме областей существования полярной и неполярной фаз вещества также области непосредственной реализации фазового перехода, в котором физическая система - образец вещества находится в особом, промежуточном-переходном состоянии.

Область фазового перехода (ОФП) представляет собой интервал на шкале значений некоторой характеристики внешних условий существования системы, в пределах которого поведение определенных физических величин, например, теплоемкости, диэлектричес-

кой проницаемости, спонтанной поляризации и др. аномальное, т. е. существенно отличается от их поведения в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах. Границы этой области могут быть однозначно заданы в каждом конкретном случае, если знать фундаментальные закономерности изменения данного параметра в обеих фазах и задать договоренную граничную величину наблюдаемой аномалии. Ширина ОФП и ее абсолютное расположение весьма различное для различных рассматриваемых пар параметров, характеризующих состояние системы и воздействие на ее. Она сильно зависит также от конкретного изучаемого объекта. Однако это отнюдь не указывает на неопределенность самого понятия ОФП, которое имеет принципиальное значение независимо от разнообразия его количественных характеристик.

Учет наличия ОФП означает рассмотрение ФП как конкретного физического явления, связанного с вполне определенными микромеханизмами и представляющего собой закономерный результат развития также определенных взаимодействий структурных элементов системы. При этом важно заметить, что этим вообще не исключено рассмотрение точечного поведения соответствующих физических величин в пределах ОФП. Последнее связано с определенными идеализациями реальных объектов в теориях (например, рассмотрение бесконечного бездефектного кристалла), а также с конечной разрешающей способностью в экспериментах (например, по температуре). В рамках соответствующих работ ОФП по сути дела явля-

ется областью проявления т. н. критических явлений, критического состояния вещества. Следовательно, критические явления - суть выражение ФП как реального неточечного физического явления.

В этой связи следует особо отметить, что понятие ОФП часто без достаточного основания рассматривается лишь в связи с т. н. "размытием" ФП. Согласно представлениям большинства авторов, эффект размытия ФП представляет собой ненаблюдение точечного поведения при ФП и рассматривается как результат наличия конкретных особенностей строения реальных объектов (пусть даже учет только конечности исследуемого кристалла) /10, 21, 22/. Однако, хотя наличие эффекта размытия ФП действительно весьма существенно видоизменяет процесс ФП, но не только оно одно определяет наличие ОФП. Область фазового перехода всегда определяется совокупностью в "чистых" критических явлений и неучтенных при этом реальностей исследуемых объектов. Последние обуславливают размытие ФП.

Таким образом, целесообразно различать три основные состояния вещества, претерпевающего СЭФП: состояние неполярной (параэлектрической) фазы, промежуточное-переходное состояние в ОФП и состояние полярной (сегнетоэлектрической) фазы. Этим существенно уточняются современные представления о реальных СЭП и представляется возможность гораздо более четко и ясно определить области применимости различных теорий, в том числе и классической феноменологической теории ЛГД.

На основе предыдущего замечания можно обсудить содержательность представления $\xi(T)$ в неполярной фазе СЭ посредством классического закона Кюри - Вейсса для реальных СЭФП.

При этом важную роль играет представление о т. н. четких и размытых ФП (ЧФП и РФП). Последнее, включающее учет определенных особенностей реальных ФП, естественно, не находит место в рамках классической теории ЛПД и существенно отражается на рассмотрении зависимости $\xi(T)$.

Согласно обсужденному выше понятию ОФП, понятия ЧФП и РФП количественно отражают ширину этой области и характер поведения физических величин в ее пределах. Четкие ФП представляют собой реальные ФП с узкой ОФП (меньше 1° в шкале температур для основных величин в случае СЭФП), причем в ее пределах могут рассматриваться как точечное, так и размытое поведение физических величин. Размытые ФП характеризуются относительно более широкой ОФП (больше 1° и вплоть до нескольких сот градусов по $\xi(T)$ для СЭФП), в пределах которой, как правило, рассматривается только размытое поведение физических величин.

Очевидно, что представления классической теории ЛПД наиболее близки к случаю изучения ЧФП. Поэтому и не удивительно, что именно на базе этих исследований нашло экспериментальное подтверждение фундаментальное предположение

теории о л и н е й н о й температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости в неполярной фазе в о б л и з и СЭФП, т. е. выполнение классического закона Кюри-Вейсса. По имеющимся экспериментальным данным для СЭ различного качества, но обладающем ЧФП, минимально обнаруженная ширина ОФП, в пределах которой уже нарушается выполнение классического закона КВ, оценивается величиной порядка $\Delta T/T_0 \sim 10^{-4}$, т. е. $\Delta T \approx 0,03^\circ\text{K}$ /1, 23, 24, 25/. Из-за относительной узкости ОФП в случае ЧФП, температура наблюдаемого в этой области максимума зависимости $\epsilon(T)$ обычно определяется как точка СЭФП в смысле теории ЛГД, т. е. наличие ОФП фактически игнорируется. Отсюда следует простой, но важный для данной работы вывод: употребляемое в теории ЛГД понятие "вблизи ФП" в случае рассмотрения реальных СЭФП практически означает "вблизи ОФП". (К этому же заключению собственно приводит также рассмотрение пределов применимости теории ЛГД в аспекте флуктуаций поляризации /1, 6, 19/.)

Особый интерес, стимулированный работой /16/, представляет случай размытых ФП. Следуя выше изложенному, невольно напрашивается обобщение рассмотрения понятия "вблизи ОФП" и на случай СЭ с РФП, следовательно, возможность рассмотрения классического закона КВ в неполярной фазе СЭ вблизи широкой ОФП. Однако следует учесть, что в этом случае СЭ и РФП теория ЛГД уже является прин-

ципиально неприменимой, ибо вместо точечного СЭФП, предполагаемой этой теорией, имеется СЭФП с явно выраженной ОФП. Последнюю уже нельзя хотя бы приближенно "стянуть" в точку, сохраняя при этом адекватность эксперименту всех основных выводов и соотношений, имеющих место в теории ЛГД и в принципе выполняющихся в случае ЧФП. Таким образом лишено смысла указанное выше формальное рассмотрение классического закона КВ в неполярной фазе СЭ вблизи широкой ОФП.

Следовательно, феноменологическое представление зависимости $\xi(T)$ в неполярной фазе СЭ вблизи ОФП согласно классическому закону КВ не является в одинаковой степени физически содержательным для всех перовскитовых СЭ и наряду с теорией ЛГД не может претендовать на универсальное применение к различным СЭ. Классический закон КВ, равно как теория ЛГД, имеет определенный физический смысл лишь в случае рассмотрения реальных СЭФП с узкой ОФП, т. е. ЧФП.

Единство феноменологического рассмотрения $\xi(T)$ в неполярной фазе разнообразных перовскитовых СЭ удается восстановить, если вообще отказаться от представлений теории ЛГД, т. е. классического закона КВ, оперирующими понятием "вблизи ОФП", и рассматривать зависимость $\xi(T)$ в неполярной фазе в целом, независимо от конкретных особенностей СЭФП. Это впервые показывается в настоящей ра-

боте, исходя из представления зависимости $\varepsilon(T)$ обнаруженным ранее для случая ЧФП эмпирическим выражением типа /13/

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_L + C_w (T - T_0)^{-1} \quad (I-7)$$

Последнее нами называется "обобщенным" законом Кюри-Вейсса, а соответствующие значения его характерных параметров представляют собой однозначные характеристики неполярной фазы перовскитовых СЭ.

Весьма существенно, что предпочитаемое нами представление $\varepsilon(T)$ выражением типа (I-7) кроме возможности рассмотрения СЭ как с ЧФП, так и РФП, позволяет легко установить также связь с классическим законом КВ в случае изучения четких СЭФП. Очевидно, что при выполнении условия $\varepsilon_L \ll \frac{C_w}{T - T_0}$ обобщенный закон КВ практически совпадает с классическим законом КВ, т. е. фактически включает его как частного случая. Последнее действительно выполняется вблизи ОФП четких СЭФП, когда имеют место высокие значения $\varepsilon \geq 10\ 000$ (рис. I-1). При этом с достаточно высокой точностью $C'_w = C_w$ и $T'_0 = T_0$.

Однако важно учесть, что вообще $C'_w \neq C_w$ и $T'_0 \neq T_0$ и значения параметров классического закона КВ непригодны для однозначной характеристики неполярной фазы сегнетоэлектриков.

Дело в том, что в любом реальном случае этот закон характеризует неполярную фазу СЭ лишь вблизи ОФП. Поэтому значения параметров C'_w , T'_0 фактически являются зависящими

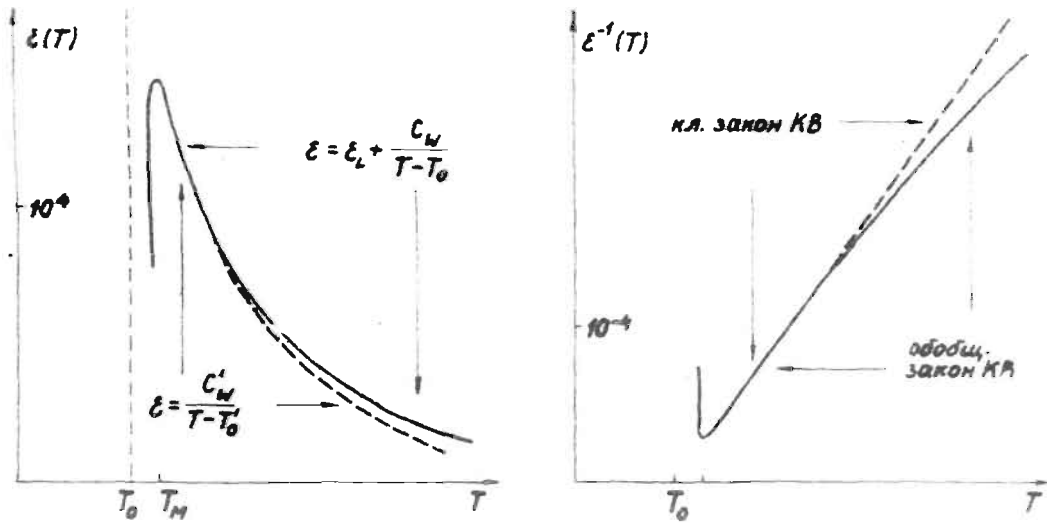


Рис. I-1. Иллюстрация к обсуждению вопроса соотношения классического и обобщенного законов КВ в случае СЭ с ЧФП.

не только от свойств собственно неполярной фазы, но и от характера СЭФП, определяющего величину $\varepsilon(T)$ вблизи ОФП. Другими словами, имеем зависимость значений C'_W от величины $\varepsilon(T)$ вблизи ОФП (рис. I-2).

Для наглядной демонстрации различия значений C'_W , T_0^1 и C_W , T_0 , на рис. I-2 отображены ситуации исследования гипотетических сегнетоэлектриков, характеризующихся одними и теми же значениями параметров неполярной фазы ($C_W = 1,00 \cdot 10^5$ град, $\varepsilon_L = 30$, $T_C = 0^\circ\text{C}$), но различным видом реального СЭФП (ЧФП-1, четкий ФП с высоким значением максимума $\varepsilon(T)$, ЧФП-2 - с низким значением ε_M и размы -

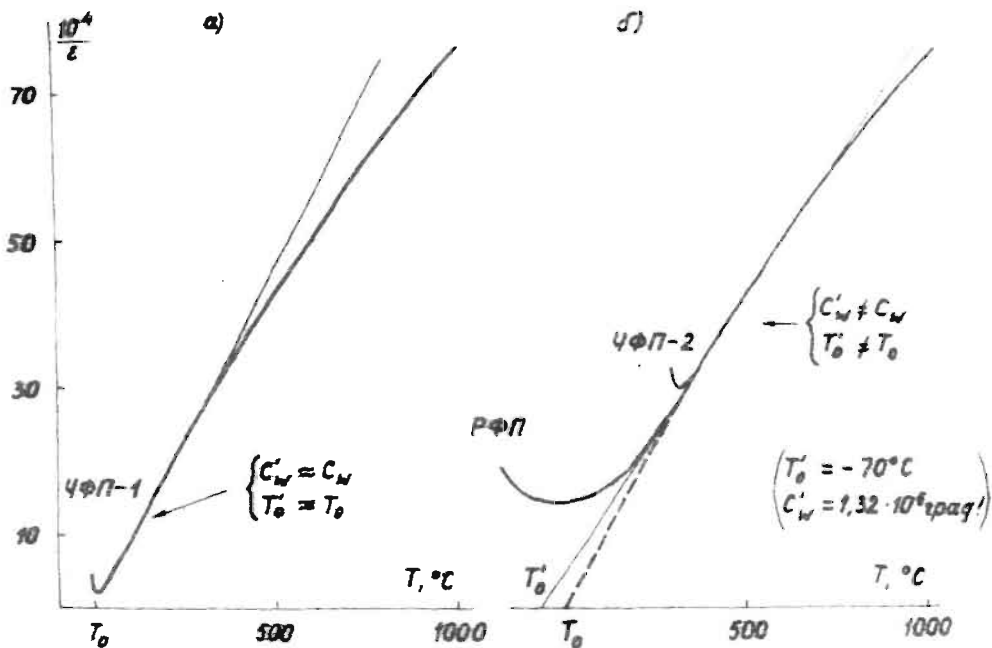


Рис. I-2 Иллюстрация к вопросу о различии значений параметров классического закона КВ - C'_w , T'_0 и обобщенного закона КВ - C_w , T_0 .

тый ФП - РФП). (Рассмотрение РФП сугубо формальное, вне связи с теорией ЛГД). Как видно, возможны существенные отличия значений параметров C'_w , T'_0 для различного характера СЭФП, имея при этом совершенно одинаковые значения характеристик неполярной фазы C_w и T_0 .

Наконец, важно учесть, что можно установить однозначную связь значений параметров C'_w и C_w . Для этого заметим, что классический метод прямой для определения значений C'_w , T'_0 в общем случае нелинейной зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ представляет собой метод производной - значение C'_w определяется производной зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ в точках вблизи ОФП. Дифференцируя по температуре зависимость $\epsilon^{-1}(T)$ (согласно

(I-7) имеем:

$$\frac{1}{C'_w} = \frac{C_w}{[\epsilon_L(T-T_0) + C_w]^2} \quad (I-8)$$

где C_w - постоянная КВ обобщенного закона КВ, строго равная постоянной КВ классического закона C'_w при температуре T_0 . Выражение (I-8) означает т. н. "температурную зависимость" постоянной КВ классического закона КВ в общем случае нелинейной зависимости $\epsilon^{-1}(T)$. Разности значений параметров C'_w и C_w в зависимости от расстояния между областями, в точках которой определяется значение C'_w , и температурой T_0 приведены в таблице I-I.

Таблица I-I

$C_w = 10^5$ град $\epsilon_L = 35$				
$T-T_0$ (°)	ϵ	$10^4/\epsilon$	$C'_w \cdot 10^{-5}$ (град)	$\frac{C'_w - C_w}{C_w} \cdot 100\%$
1 0	10 035	1,0	1,007	0,7
3 0	3 370	3,0	1,021	2,1
5 0	2 035	4,9	1,035	3,5

Наконец, следует отметить, что возможны, конечно, и другие аналитические формы представления нелинейной зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ в неполярной фазе СЭ в целом. Так, например, можно попытаться воспользоваться следующим представлением:

$$\alpha(T) = \alpha_w^{(1)}(T-T_0) + \alpha_w^{(2)}(T-T_0)^2 + \dots \quad (I-9)$$

$$\epsilon^{-1}(T) = \frac{\alpha_w^{(1)}}{2\pi} (T-T_0) \left[1 + \frac{\alpha_w^{(2)}}{\alpha_w^{(1)}} (T-T_0) + \dots \right] \quad (I-10)$$

Не исключено, что выражение типа (I-10) в отдельных случаях может быть более удобно сопоставима с определенными микротеориями чем выражение (I-7).

§2. Классическая динамическая теория кристаллической решетки и диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков

Как это уже отмечалось, ФП представляют собой типичные коллективные явления в системах сильно взаимодействующих частиц и поэтому их микроскопическое рассмотрение должно быть направлено на выявление и тщательное изучение соответствующих основных, непосредственно связанных с этими явлениями коллективных возбуждений - движений частиц в конкретных системах.

Ввиду того, что проведенные вслед за открытием перовскитовых СЭ рентгеноструктурные исследования установили наличие соответствующих изменений кристаллической структуры в результате претерпевания веществом СЭФП, внимание исследователей сосредоточилось в основном на рассмотрении решеточной подсистемы кристаллов. Развитие соответствующих работ, начиная с относительно простых электростатических и осцилляторных моделей, постепенно привело к рассмотрению перовскитовых СЭ и СЭФП типа смещения в терминах классической динамической теории кристаллической ре-

шетки ионных кристаллов /1, 2, 3, 4, 5, 6/. Было показано и вскоре экспериментально подтвердилось, что коллективное возбуждение решеточной подсистемы - движение ионов находится в непосредственной связи с явлением СЭФП и означает появление в определенных условиях неустойчивости в спектре этих возбуждений. При этом последнее существенно определяет характерную для СЭФП зависимость $\mathcal{E}(T)$. Таким образом, была создана классическая динамическая теория сегнетоэлектричества.

Важно заметить, что данная теория в целом носит лишь принципиальный, качественный характер, ибо оперирует понятием независимых нормальных колебаний, частоты которых температурно независимы. Таким образом, эта теория не может отразить кинетику процесса ФП с изменением температуры СЭ кристалла, следовательно и $\mathcal{E}(T)$, т. е. стать последовательной микроскопической базой для рассмотрения эмпирического выражения обобщенного закона Кюри-Вейсса (1-7). При этом остается лишь метод постулирования, согласно которому постулируется та или другая закономерность изменения частоты ответственной за СЭФП нормального колебания, чтобы получить удовлетворительное согласие с экспериментом.

Очень важную роль при рассмотрении СЭФП в аспекте коллективных возбуждений решеточной (ядерной, ионной) подсистемы играет корректный учет вклада электронной

подсистемы кристалла /2, 4, 26/. Последнее обстоятельство действительно все более адекватно учитывается, постепенно переходя от простых (модель жестких ионов) к более реальным моделям расчета физических систем (модель поляризуемых ионов, оболочечная модель). При этом, не считая даже некоторых "чисто" электронных теорий (например, теория Джейнса /1/), показывается весьма существенное значение электронной подсистемы для реализации СЭФП также в рамках динамической теории решетки /27, 28/.

Не прибегая к детальному обсуждению классической динамической теории сегнетоэлектричества, которая достаточно полно изложена во многих монографиях, обзорах и учебниках /1, 2, 5, 6, 29, 30/, рассмотрим кратко лишь два, наиболее тесно связанных с настоящей работой вопроса:

1) наличие компенсации линейной квазиупругой (ближкодействующей) и электрической (дальнодействующей) сил взаимодействия ионов и связанная с этим перенормировка частоты оптически активных нормальных колебаний в ионных кристаллах;

2) способ постулирования при рассмотрении обобщенного закона Кюри-Вейсса в рамках классической динамической теории СЭФП.

А. Компенсация линейной близко- и дальнодействующих сил в ионных кристаллах

Как известно, из всей совокупности нормальных коле-

баний ионного кристалла с явлением его электрической поляризации (вызванной либо внешним электрическим полем либо спонтанно устанавливающейся в результате СЭП) связаны лишь т. н. предельные длинноволновые дипольные поперечные оптические нормальные колебания или короче - оптически активные колебания. Таким образом, изучение поляризационных явлений в ионных кристаллах в гармоническом приближении сводится к исследованию только его оптически активных колебаний (для кристаллов со структурой типа перовскита в кубической фазе их всего три). Последнее может быть проведено как на макроскопическом уровне на базе т. н. феноменологических уравнений колебаний совместно с уравнениями Максвелла в среде /1, 31, 32/, так и на основе определенных микроскопических модельных представлений /5, 6, 26, 30, 31/.

Феноменологическая теория оптически активных колебаний ионных кристаллов устанавливает дисперсионное соотношение для диэлектрической проницаемости, вскрывая ее связь с основными характеристиками соответствующих нормальных колебаний - их частотами $\omega_{\tau 0 i}$ и силами осцилляторов A_i :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^K \frac{4\pi A_i}{\omega_{\tau 0 i}^2 - \omega^2} \quad (2-1)$$

где ω - круговая частота измерительного поля; ϵ_{∞} - диэлектрическая проницаемость, определенная на частотах $\omega \gg \gg \omega_{\tau 0 i}$, но ниже значений собственных частот электронных

переходов, K - число оптически активных колебаний.

Как это следует из (2-1), в теории учтено наличие также электронной подсистемы (путем представления поляризации кристалла суперпозицией поляризаций ионного и электронного смещения).

Величины $\omega_{\alpha i}, A_i$ в рамках феноменологической теории являются просто параметрами, имеющими физический смысл характеристик соответствующих нормальных колебаний. Их более глубокое изучение требует рассмотрения уже определенных микроскопических моделей. При этом, как и в случае феноменологической теории, должно быть обязательно учтена основная особенность динамики кристаллической решетки ионных кристаллов: движущиеся ионы возбуждают в кристалле электромагнитное (ЭМ) поле и поэтому кроме обычных квазиупругих сил взаимодействия, охватывающих в основном лишь ближайшие (соседние) частицы, приходится учитывать также дальнее взаимодействие ионов через ЭМ поле.

В случае интересующих нас оптически активных или т. н. длинноволновых нормальных колебаний ЭМ взаимодействие ионов в первых приближениях можно учесть достаточно просто. Во-первых, (это непосредственно используется и в феноменологической теории), в исходном приближении рассмотрения проблемы можно пользоваться макроскопическим представлением системы и учесть возникающее в кристалле ЭМ

поле только с помощью уравнений Максвелла для диэлектрической среды. В результате можно установить, что соответствующее движение ионов в кристалле сопряжено с наличием в нем динамического макроскопического электрического поля E (магнитным полем из-за слабости магнитных взаимодействий можно пренебречь). Во-вторых, для дальнейшего более полного учета электрического взаимодействия ионов можно воспользоваться представлением о реактивном электрическом поле диполь-дипольного взаимодействия, хорошо известным из физики диэлектриков /33/. В данном случае соответствующие диполи образуются смещением противоположно заряженных ионов элементарной ячейки, в соответствии с типом рассматриваемого нормального колебания (для СЭ типа $BaTiO_3$ в неполярной фазе наиболее существенно нормальное колебание $\Gamma_{1u}(\vec{q} = 0)$, которое в основном представляет собой противофазные смещения титана и кислородных октаэдров /29/). Известно, что в случае кубической симметрии систем взаимодействие диполей может быть описано в рамках общеизвестного метода Лорентца, где реактивное поле имеет вид $E_p = \beta P$, ($\beta = 4\pi/3$).

В этом приближении на ионы в целом будет действовать динамическое локальное поле $E^* = E + \beta P$. Далее, если пренебречь эффектами запаздывания, следует, что макроскопическое поле E обладает только продольной компонентой и, следовательно, не оказывает влияние на интересующие нас

поперечные колебания. Таким образом, рассмотрение движения ионов, соответствующего оптически активным нормальным колебаниям, может быть проведено с учетом действия наряду с квазиупругой силой лишь реактивного электрического поля E_p .

С учетом того, что нормальные колебания суть гармонические колебания в системе нормальных координат, имеем следующее простое уравнение движения:

$$m\ddot{u} + au = qE_p \quad (2-2)$$

где m, q - отнесенная к одной элементарной ячейке приведенная масса и заряд участвующих в данном нормальном колебании ионов; u - нормальная координата; a - отнесенная к элементарной ячейке постоянная квазиупругой силы нормального колебания; $E_p = \beta P$, $\beta = 4\pi/3$ - фактор Лорентца. Имея ввиду, что $P = Nqu$, где N - концентрация элементарных ячеек кристалла, уравнение (2-2) определяет частоту нормального колебания:

$$\omega_{то}^2 = \frac{a}{m} - \frac{\beta Nq^2}{m} = \omega_0^2 - \frac{\beta Nq^2}{m} \quad (2-3)$$

где $\omega_0^2 = \frac{a}{m}$ - частота нормального колебания сопоставленного рассматриваемому ионному кристаллу атомарного кристалла, в котором при тех же характеристиках квазиупругой силы (a) и приведенной массе частиц (m) отсутствует электрическое взаимодействие решеточных структурных элементов.

Выражение (2-3) отражает фундаментально важный факт для рассмотрения ионных кристаллов вообще и перовскитовых СЭ в частности: наличие перенормировки частот оптически активных нормальных колебаний электрическим взаимодействием ионов по отношению к определенной только гармонической квазиупругой силой частоте. Это явление определено частичной компенсацией линейной квазиупругой и электрической сил взаимодействия ионов, приводящей к наличию эффективной силовой постоянной $\alpha^* = \alpha - \beta N q^2$, следовательно и $\omega_{TO} < \omega_0$.

Выражение для частоты ω_0 может быть представлено как весьма грубый результат рассмотрения колебаний ионных кристаллов и выбрано в качестве исходной точки для дальнейших более адекватных подходов. В этой связи целесообразно ввести некоторый параметр R , позволяющий дать количественную оценку получаемых при этом перенормировок частоты ω_0 и компенсации указанных сил:

$$\omega_{TO}^2 = -R\omega_0^2 \quad (2-4)$$

Параметр R при этом может быть представлен как параметр перенормировки частоты оптически активных колебаний в пределах классической динамической теории решетки или как параметр компенсации линейной близко- и дальнего дейст-

в у ю щ е й (линейной квазиупругой и электрической)
с и л в ионных кристаллах.

Рассмотренное явление имеет самое непосредственное отношение к СЭФП. Если учесть, что наличие $\omega_{\tau_0} \rightarrow 0$ соответствует микроскопическому условию неустойчивости кристаллической решетки относительно данного нормального колебания, то очевидно, что наличие СЭФП в этих кристаллах определяется тонким балансом близкодействующих сил отталкивания и дальнедействующих сил притяжения в одной из оптически активных нормальных колебаний системы. Отсюда ясно также, что соответствующие значения параметра R для разных кристаллов и твердых растворов представляют собой ценную информацию в аспекте оценки их "сегнетоактивности".

Рассмотренный выше конкретный случай относится к простой классической модели жестких ионов, поскольку именно на основе этой модели в настоящее время можно наиболее наглядно установить связь с рядом статистических моделей /1, 3, 34, 35/ и далее с основными параметрами C_w и T_0 обобщенного закона КВ. При этом в настоящей работе показывается, что в рамках определенных модельных представлений имеется возможность экспериментального определения значений параметра R для различных СЭ, в этом

числе его концентрационных зависимостей в системах СЭТР (см. ниже §§ 3, 8).

В заключении следует отметить, что параметр R вообще имеет различные конкретные выражения в различных модельных представлениях (в рассмотренном нами случае $R = \beta N q^2 / a - 1$), ибо соответствующая перенормировка частоты ω_0 может быть рассмотрена с различной степенью полноты не только в рамках классической динамической теории (модели жестких, поляризуемых и оболочечных ионов), но и в других аспектах, например, в связи с электрон-фононным взаимодействием [27, 28]. В этой связи можно, по-видимому, заключить, что проблема баланса близко- и дальнедействующих сил для веществ, претерпевающих или склонных к СЭФП, продолжает оставаться весьма актуальной.

Б. Метод постулирования при рассмотрении
обобщенного закона Кюри-Вейсса в
классической динамической теории
сегнетоэлектричества

Дисперсионное соотношение (2-1), полученное в гармоническом приближении колебаний кристаллической решетки, применимо для любой фиксированной температуры, однако в каждом случае с другими конкретными значениями параметров ϵ_∞ , $\omega_{\text{то}i}$ и A_i . Следовательно, на основе (2-1) можно строить полуфеноменологическое рассмотрение температурной зависимости $\epsilon(T)$, постулируя определенные

температурные зависимости соответствующих параметров и добиваясь при этом достаточно хорошего согласия с экспериментом. В рамках настоящей работы представляет интерес подобное построение $\epsilon(T)$ для неполярной фазы СЭ, описываемое эмпирическим выражением обобщенного закона КВ (I-7).

Следуя представлению о температурной зависимости лишь одного оптически активного колебания (в случае перовскитовых СЭ мода $\Gamma_{15}(\vec{q} = 0)$ /29/), вклад последней может быть выделен особо:

$$\epsilon(\omega, T) = \epsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^{k-1} \frac{4\pi A_i}{\omega_{\tau 0 i}^2 - \omega^2} + \frac{4\pi A(T)}{\omega_{\tau 0}^2(T) - \omega^2} \quad (2-5)$$

Далее, если ограничиться представлениями моделей жестких и поляризуемых ионов для рассмотрения соответствующих колебаний, можно положить $A(T) = const$ и определить $\epsilon(T)$ только через температурную зависимость частоты нормального колебания. Тогда для статической ($\omega \ll \omega_{\tau 0}, \omega_{\tau 0 i}$) диэлектрической проницаемости имеем:

$$\epsilon(0, T) = \epsilon_1 + \frac{4\pi A}{\omega_{\tau 0}^2(T)} \quad (2-6)$$

где $\epsilon_1 = \epsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^{k-1} 4\pi A_i \omega_{\tau 0 i}^2$ - некоторая постоянная, отражающая вклад электронной подсистемы и температурно независимых оптически активных колебаний кристалла.

Общеизвестным является постулат линейной зависимости $\omega_{\tau 0}^2(T)$ /36/, находящий в первом приближении также соответствующее экс-

периментальное подтверждение /1, 2, 29/:

$$\omega_{T_0}^2(T) = D(T - T_0) \quad (2-7)$$

Подставляя (2-7) в (2-6), получаем выражение, формально совпадающее с выражением обобщенного закона КВ (1-7):

$$\varepsilon(0, T) = \varepsilon_1 + \frac{4\pi A/D}{T - T_0} \quad (2-8)$$

Однако приведенные выражения (2-7) и (2-8) обладают двумя существенными недостатками, на которые, к сожалению, пока еще обращают недостаточное внимание.

Во-первых, постулат (2-7) не может претендовать на физическую содержательность в широком диапазоне температур неполярной фазы СЭ, ибо допускает неограниченный рост частоты с повышением температур. Поскольку $\omega_{T_0}^2$ в области высоких температур, по-видимому, не должна превышать обычного для кристаллов порядка величины, то постулат (2-7) следует признать адекватным лишь вблизи СЭФП. (При этом очевидна аналогия с линейным представлением зависимости коэффициента $\alpha(T)$ в теории ЛГД). Таким образом, постулат (2-7) не может быть использован для микроскопически-феноменологического построения выражения обобщенного закона КВ.

Во-вторых, существующие в литературе оценки величины постоянной ε_1 (согласно /37/ $\varepsilon_1 = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} \approx 5,3 + 2,2 + 0,8 = 8,3$) указывают на явное ее расхождение с экспериментальным значением параметра $\varepsilon_1 = 30 \div 50$ /13,

14, см. также ниже §7/. Следовательно, и это обстоятельство указывает, что выражение (2-8) фактически может быть сопоставлено с обобщенным законом КВ только вблизи четких СЭФП, когда постоянными ϵ_1 и ϵ_L можно пренебречь вообще.

Оказывается, что физически содержательное построение выражения, соответствующего обобщенному закону КВ, возможно, вводя предельное значение частоты $\omega_{T_0}(\infty)$, к которой стремится частота нормального колебания $\omega_{T_0}(T)$ с ростом температуры /13/. К тому же, при этом автоматически выясняется также различие постоянных ϵ_1 и ϵ_L :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \epsilon(0, T) \equiv \epsilon(0, \infty) = \epsilon_1 + \frac{4\pi A}{\omega_{T_0}^2(\infty)} = \epsilon_L \quad (2-9)$$

С учетом (2-9) температурная зависимость частоты колебаний, которую следует постулировать для получения выражения типа обобщенного закона КВ (1-7), можно найти из уравнения:

$$\epsilon_1 + \frac{4\pi A}{\omega_{T_0}^2(T)} = \epsilon_L + \frac{C_W}{T - T_0} \quad (2-10)$$

Отсюда следует:

$$\omega_{T_0}^2(T) = D(T - T_0, \omega_{T_0}(\infty), C_W) \cdot (T - T_0) \quad (2-11)$$

где
$$D(T - T_0, \omega_{T_0}(\infty), C_W) = \frac{4\pi A \omega_{T_0}(\infty)}{4\pi A (T - T_0) + C_W \omega_{T_0}^2(\infty)} \quad (2-12)$$

Вблизи СЭФП (малы значения $T - T_0$) имеем $4\pi A (T - T_0) \ll \ll C_W \omega_{T_0}^2(\infty)$ и $D = 4\pi A C_W^{-1}$, т. е. выражение (2-11) переходит в (2-7). При этом, если из диэлектрических измерений

иметь C_w , а из непосредственных исследований $\omega_{T_0}^2(T)$ определить D , имеем возможность нового способа оценки силы нормального осциллятора.

Таким образом, постулируя температурную зависимость соответствующего нормального колебания выражениями (2-П, 2-12), на основе представлений классической динамической теории решетки можно дать полуфеноменологическое толкование обобщенному закону КВ (1-7).

В заключении можно лишь указать, что уже имеющиеся данные непосредственного экспериментального изучения т.н. сегнетоактивных колебаний решетки перовскитовых структур действительно подтверждают ограниченность постулата (2-7) и указывают наряду с нелинейным характером зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$ также на соответствующую нелинейность $\omega_{T_0}^2(T)$ /2/. В этой связи пока наиболее наглядным примером являются исследования $KTaO_3$, для которого отклонение от классического закона КВ в температурной зависимости $\varepsilon(T)$ в точности соответствует нелинейной температурной зависимости энергии ($\sim \omega_{T_0}^2$) сегнетоактивного нормального колебания /38/.

Резюмируя краткий обзор главных относящихся к настоящей работе вопросов классической динамической теории сегнетоэлектричества, следует заключить, что в связи с широким развитием в настоящее время исследований по динамике кристаллической решетки и наличием тесной взаимосвязи между зависимостями $\varepsilon(T)$, $\omega_{T_0}^2(T)$ должен повыситься интерес также к соответствующим диэлектрическим измерениям.

В то-же время необходимо развитие также других, более адекватных теоретических рассмотрений проблемы чем это доступно в рамках гармонического приближения классической динамической теории.

§3. Статистическое рассмотрение диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков

Изучение коллективных возбуждений в системах многих взаимодействующих частиц вообще является задачей статистической механики. Последняя по признанию многих специалистов представляется очень сложной и пока что нерешенной задачей. Поэтому в настоящее время имеется лишь ряд различных приближенных рассмотрений.

В развитии статистических методов исследования явления СЭФ, следовательно и $\epsilon(T)$, можно выделить два направления.

Во-первых, это "чисто" статистический подход, использующий различные представления о гамильтониане физической системы с последующим расчетом ее статистической суммы и переходом к термодинамическим величинам, или же применяющий т. н. методы корреляционных функций (например, метод Боголюбова, метод функций Грина), также позволяющие установить взаимосвязь между микро- и макрохарактеристиками системы. При этом в качестве структурных элементов построения статистических моделей обычно используются решеточные структурные элементы

(ионы), движение которых представляется в виде небольших смещений из положений равновесия. Наиболее распространенной простой статистической моделью данного типа в физике перовскитовых СЭ является модель ангармонических осцилляторов (АО), в простейшем случае его интерпретации описывающая движение т. н. "сегнетоактивных" ионов элементарной ячейки кристалла (для СЭ типа $BaTiO_3$ такими обычно принимаются ионы титана).

Во-вторых, это статистический подход на основе представлений классической динамической теории решетки, в которой коллективные возбуждения решеточной подсистемы трактуются в понятиях нормальных колебаний решетки. При этом гамильтониан физической системы представляется через ее нормальные координаты и рассматривается статистическая система нормальных колебаний (осцилляторов), однако с учетом в этом случае также высших (не только квадратичных членов) разложения квазиупругой потенциальной энергии кристалла. Таким образом, вместо классического представления коллективных возбуждений решетки в виде совокупности (суперпозиции) независимых гармонических нормальных колебаний - осцилляторов имеется система ангармонических нормальных осцилляторов (АНО). При этом гармоническое приближение является

нулевым приближением рассмотрения проблемы, следующим из ангармонической модели в случае пренебрежения нелинейностью (ангармонизма) соответствующего движения.

В связи с обсуждением микроскопического рассмотрения СЭ следует указать также, что ряд принципиально важных при этом положений можно уяснить, находясь еще на макроскопическом - феноменологическом уровне. Так, например, уже на основе соотношений феноменологической теории флуктуаций известно, что диэлектрическая восприимчивость системы принципиально связана с флуктуациями плотности ее электрического момента - поляризации $\langle (P - \langle P \rangle)^2 \rangle$ /39, 40, 41/. При этом в случае пространственно однородных флуктуаций имеем

$$\alpha = \frac{\langle (P - \langle P \rangle)^2 \rangle V}{kT} \quad (3-1)$$

где V - объем кристалла, T - температура, k - постоянная Больцмана. Если учесть, что согласно теории ЛГД $\alpha = [2 \alpha_w (T - T_0)]^{-1}$, имеем $\langle (P - \langle P \rangle)^2 \rangle = kT [V 2 \alpha_w (T - T_0)]^{-1}$ /19, 42/. Последнее указывает на чрезвычайно важное для статистического рассмотрения явление: рост флуктуаций поляризации с приближением к СЭФП.

В более реалистическом случае (пространственно неоднородные флуктуации) в результате феноменологического учета в рамках теории ЛГД т. н. энергии корреляции флуктуаций поляризации ($\delta(\text{grad } P)^2$) получаем более адекватное отражение действительности: с приближе-

нием к СЭП имеем рост т. н. длинноволновых Фурье компонент флуктуаций (флуктуационных волн) поляризации, что прямо связано с представлениями о существенной роли длинноволновых нормальных колебаний. Наконец, немаловажно, что при этом на феноменологической основе рассматривается также корреляционная функция поляризации $\langle [P(\vec{r}^1) - \langle P(\vec{r}^1) \rangle] [P(\vec{r}^2) - \langle P(\vec{r}^2) \rangle] \rangle$. Последнее обращает внимание на роль т. н. корреляционных эффектов при изучении статистических моделей СЭ типа ионных смещений и указывает на фундаментально важную взаимосвязь этой функции и понятия радиуса корреляции r_c с диэлектрической восприимчивостью ϵ / I

$$\epsilon = \frac{1}{kTV} \int_V \langle [P(\vec{r}^1) - \langle P(\vec{r}^1) \rangle] [P(\vec{r}^2) - \langle P(\vec{r}^2) \rangle] \rangle dV(\vec{r}^1) dV(\vec{r}^2) \quad (3-2)$$

$$\epsilon = \frac{\epsilon^2}{2\delta} \quad (3-3)$$

Далее, не претендуя на тщательный и подробный анализ всех вопросов и аспектов статистического рассмотрения СЭП /1, 3, 5/, проведем лишь краткое обсуждение основных свойств моделей АО и АНС. Последнее позволит сформулировать простую, но физически достаточно содержательную модель типа АНО, используемую в настоящей работе для физической интерпретации результатов изучения обобщенного закона КВ и открывающей упомянутую выше возможность экспериментальной оценки параметра компенсации линейной близко- и дальнедействующих сил R , а также оценить значения соответствующей характеристики ангармоничности движения осциллятора Θ .

А. Статистический подход к проблеме изучения смещений "сегнетоактивных" ионов (модель А0)

Общеизвестной статистической моделью, служащей базой развития рассмотрения СЭ и СЭФП, является модель ангармонических осцилляторов (А0) /1, 3, 4, 35/. Изучение последней представляет собой статистическое рассмотрение системы ангармонических осцилляторов, движение которых в простейшем случае представляют собой нелинейные смещения жестких сегнетоактивных ионов элементарных ячеек, сопровождающиеся возникновением соответствующих электрических дипольных моментов. Гамильтониан системы при этом обычно представляется в следующем виде /3/ (для простоты рассматривается одномерная система А0):

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(x_i) - q\bar{E}x_i \right) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j V_{ij} \quad (3-4)$$

где x_i, x_j - смещения сегнетоактивного иона в i -ой и j -ой ячейках; q, m - заряд и масса иона; $\frac{p_i^2}{2m}$ - кинетическая энергия иона; $U(x_i)$ - потенциальная энергия нелинейного квазиупругого взаимодействия сегнетоэлектрического иона с ионами других сортов; $q x_i \bar{E}$ - потенциальная энергия взаимодействия иона с внешним электрическим полем \bar{E} ; $\frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j V_{ij}$ - потенциальная энергия взаимодействия со сегнетоактивными ионами в других элементарных ячейках (энергия взаимодействия А0).

Дальнейшим очень важным шагом является более конкрет-

ное рассмотрение взаимодействия АО.

Общеизвестным способом учета взаимодействия АО является применение методологии т. н. самосогласованного поля: поле, действующее на АО со стороны остальных АО, заменяется на среднее, независимое от положения выбранного АО поле, которое в предположении электрического (типа диполь-дипольного) взаимодействия АО часто может быть выражено как $\langle E_p \rangle = \beta \langle P \rangle$, где $\langle P \rangle$ - средняя поляризация системы. Следовательно, в этом т. н. нулевом приближении самосогласованного поля

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} x_i x_j V_{ij} \approx \sum_i x_i q \langle E_p \rangle \quad (3-5)$$

В отношении микроявлений самосогласованное поле $\langle E_p \rangle$ может быть объединено с действием внешнего электрического поля \bar{E} , в результате чего в гамильтониане (3-4) в данном приближении можно выделить член, описывающий взаимодействие АО со средним эффективным полем.

Для учета нелинейности квазиупругих сил взаимодействия ионов соответствующая потенциальная энергия $U(x_i)$ обычно представляется в виде разложения по малым смещениям x_i , ограничиваясь членами четвертой степени:

$$U(x_i) = \frac{a}{2} x_i^2 + \frac{b}{4} x_i^4 \quad (3-6)$$

С учетом также энергии взаимодействия средних смещений $\langle x_i \rangle$, $\langle x_j \rangle$ ионов, в данном приближении вместо (3-4) име-

ем гамильтониан:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle V_{ij} + \sum_i \left(\frac{P_i^2}{2m} + \frac{a}{2} x_i^2 + \frac{b}{4} x_i^4 - q x_i \langle E_p \rangle \right) \quad (3-7)$$

Дальнейшая обработка модели включает соответствующий расчет статистической суммы (интеграла) системы Z , определение соответствующей плотности его свободной энергии F и, наконец, нахождение $\langle P \rangle$ и диэлектрической восприимчивости (проницаемости) ϵ . При этом имеем

$$\langle P \rangle = \sum_i q \langle x_i \rangle \quad (3-8)$$

откуда с учетом выражения $\langle E \rangle = \bar{E} + \beta \langle P \rangle$ далее определяется диэлектрическая восприимчивость

$$\epsilon(q, T) = \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial E} \quad (3-9)$$

В связи с тем, что в конкретных расчетах используются соответствующие разложения в ряд, полученное для свободной энергии выражение также представляется в виде ряда. Последний в свою очередь может быть приведен к виду, аналогичному разложению свободной энергии в феноменологической теории ЛГД. В результате коэффициенты последнего получают микроскопическую интерпретацию, которая определяется используемым приближением метода самосогласованного поля.

Имеется целый ряд разновидностей рассмотрения конкретных моделей АО, отличающихся как в деталях постановки вопросов и проводимых расчетов, так и по виду представ-

ления полученных выражений /1, 2, 3, 4, 5, 35/. (Несколько своеобразным является рассмотрение модели А0 в работе /43/.) Однако в отношении интересующей нас зависимости $\varepsilon(0, T)$ в неполярной фазе СЭ всегда получаем выражение, соответствующее классическому закону КВ:

$$\varepsilon(0, T) = \frac{C_w^{12}}{T - T_0'} \quad (3-10)$$

При этом параметры C_w^{12} и T_0' в различных моделях А0 всегда суть функции одних и тех же по их физическому смыслу микроскопических величин модели А0 - ρ, β, a, b (см. (3-7)).

Имея в виду более подробный анализ зависимости $\varepsilon(0, T)$ провести ниже в рамках модели ангармонического нормального осциллятора (АНО) (формальные выражения в которой практически идентичны с рассмотренными выше), настоящий раздел можно закончить следующим заключением: теоретическое изучение модели А0 в рамках нулевого приближения самосогласованного поля обеспечивает возможность микроскопической интерпретации феноменологической теории ЛГД. Следовательно, в отношении температурной зависимости $\varepsilon(0, T)$ в неполярной фазе СЭ соответствующее микроскопическое рассмотрение приводит к зависимости типа классического закона КВ. Однако, если феноменологическая теория определяет эту зависимость только вблизи точки (области) СЭФП, то согласно предпосылкам рассмотренной микротемории она должна иметь место в неполярной фазе СЭ в целом.

Последнее замечание обращает особое внимание на адекватность проведенного выше рассмотрения модели АО, ибо в неполярной фазе в целом вместо классического закона КВ отчетливо выполняется обобщенный закон КВ $\epsilon(T) \cong \epsilon_L + C_w(T - T_0)^{-1}$.

Более адекватный чем в рамках нулевого приближения самосогласованного поля учет взаимодействия АО может быть проведен на основании рассмотрения уже упомянутых выше корреляционных эффектов - наличия коррелированных смещений сегнетоактивных ионов и энергии их взаимодействия (энергии взаимодействия флуктуаций смещений ионов).

Учет корреляции АО, т. е. смещений сегнетоактивных ионов, может быть проведен на основе следующего представления общей энергии взаимодействия АО (последнего члена в гамильтониане (3-4)) /3/:

$$-\frac{1}{2} \sum_{ij} x_i x_j V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle V_{ij} - \frac{1}{2} \sum_i x_i \sum_j V_{ij} \langle x_i \rangle - (3-II) \\ - \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} (x_i - \langle x_i \rangle) (x_j - \langle x_j \rangle)$$

где первый член представляет собой энергию взаимодействия средних смещений, второй - характеризует энергию взаимодействия смещений со средним смещением и соответствует рассмотренной выше энергии взаимодействия со средним эффективным полем. Третий член представляет интересующую нас энергию взаимодействия флуктуаций смещений.

Соответствующая обработка модели АО в случае учета

корреляции смещений сегнетоактивных ионов в аспекте первого приближения самосогласованного поля приводит к т. н. корреляционным поправкам результатов нулевого приближения самосогласованного поля /3/. При этом для интересующей нас температурной зависимости коэффициента квадратичного члена разложения теории ЛГД получается:

$$\alpha(T) = \alpha_w(T-T_0') [1 - \xi(T) a_1] \quad (3-12)$$

$$\xi(T) \approx T \sqrt{\frac{C_w'}{T-T_0'}} \cdot A(T) \quad (3-13)$$

где a_1 - постоянная, практически равная единице; $\xi(T)$ - корреляционный параметр.

Для $\varepsilon^{-1}(T)$ с учетом $a_1 \approx 1$ имеем:

$$\varepsilon^{-1}(T) = \frac{T-T_0'}{C_w'} [1 - \xi(T)] \quad (3-14)$$

Как видно, получен важный результат, отражающий нелинейный характер зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$ в неполярной фазе СЭ. Последнее, означающее в соответствии с (3-14) отклонение от линейной зависимости теории ЛГД: $\varepsilon^{-1}(T) = \frac{T-T_0'}{C_w'}$, действительно имеет место в эксперименте. Качественно это иллюстрируется на рис. 3-1. (Количественные оценки затруднены из-за отсутствия надежных данных о величине $A(T)$).

Выражения (3-12, 3-13, 3-14) количественно справедливы, пока корреляции малы, т. е. $\xi(T) \ll 1$. Поэтому с приближением к СЭД, когда $\xi(T)$ растет, последние

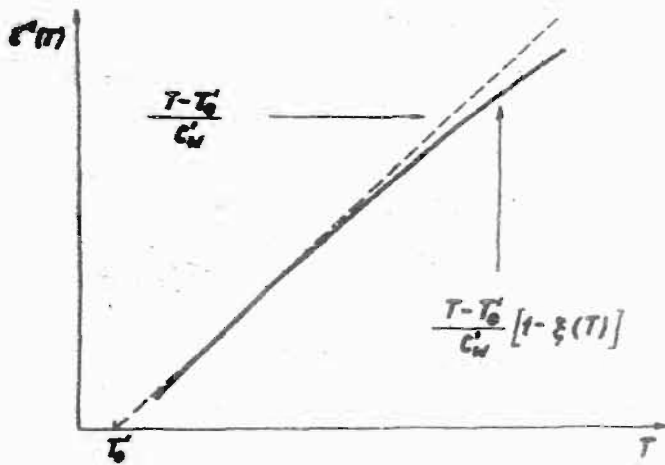


Рис. 3-1 Качественное представление нелинейного характера зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ вследствие учета корреляции смещений ионов в модели А0.

уже становятся неприменимыми (например, вполне очевидно, что при $\xi(T) \geq 1$ значения зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ не могут стать отрицательными, как это следует из (3-14). Однако, несмотря на это, данные результаты существенно дополняют результаты феноменологического учета корреляционной энергии в работах по изучению пределов применимости теории ЛГД [1, 6, 21, 44, 45], также указывающих на ее неприменимость при вступлении в ОФП (область сильных корреляций), но ничего не говорящих о зависимостях $\alpha(T)$ и $\epsilon^{-1}(T)$ в неполярной фазе в целом. (Вне области фазового перехода, но вблизи ее, имеем классический закон КВ).

Важно учесть, что учет корреляции движения ионов в рамках данного анализа модели А0 вовсе не означает отказ от представлений согласно классическому закону КВ. В

связи с поправочным характером полученных выражений (3-I2, 3-I3, 3-I4), последние отражают лишь приближенность этого закона. Параметры C'_w , T'_0 сохраняют смысл нулевого приближения самосогласованного поля и представляют собой постоянную и температуру классического закона КВ. Следовательно, задача экспериментального определения значений этих параметров сохраняет свою актуальность при четком и однозначном соблюдении условий, которые предписывают, в какой области температур можно пользоваться нулевым приближением самосогласованного поля, т. е.

рассматривать классический закон КВ и определять значения его параметров. На последнее уже обращалось внимание в §I, когда обсуждалось соответствие значений параметров классического и обобщенного законов КВ, а также "температурная зависимость" постоянной КВ классического закона КВ (см. табл. I-I).

Резюмируя проведенное выше рассмотрение, можно заключить следующее. Изучение $\xi(T)$ в неполярной фазе СЭ на основе статистической модели А0 в нулевом приближении метода самосогласованного поля приводит к линейной зависимости $\xi^{-1}(T)$, что не соответствует эксперименту. Рассмотрение модели в первом приближении метода самосогласованного поля с учетом корреляции смещений А0 приводит к нелиней-

ной зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$, что находится в качественном согласии с экспериментом. Следовательно, последнее в настоящее время составляет определенную микроскопическую основу статистического рассмотрения эмпирического обобщенного закона КВ.

Б. Использование статистических методов в классической динамической теории решетки (модель АНО)

Классическая динамическая теория колебаний решетки ионных кристаллов, ограниченная гармоническим приближением представления квазиупругого взаимодействия ионов, не способна объяснить связанную с СЭФ температурную зависимость $\varepsilon(T)$. К тому же оказывается, что для рассмотрения явления СЭФ и $\varepsilon(T)$ принципиально важную роль играет не только наличие обсужденного в §2 сильного эффекта компенсации близко- и дальнедействующих сил, но и нелинейный характер квазиупругой силы взаимодействия ионов. Последнее означает необходимость учета в разложении потенциальной энергии близкогодействия также членов высших степеней (обычно четвертой степени), что, однако, существенно затрудняет непосредственное решение соответствующих динамических уравнений. Поэтому были развиты некоторые способы статистического рассмотрения, в рамках которых при сохранении основных понятий классической и динамической теории (нормальные колебания, их частота) уже удается получить соответствующие температурные зависимости (частоты

сегнетоактивного нормального колебания, диэлектрической проницаемости) /1, 3, 34, 46/.

Как уже отмечалось, при этом кристалл представляется как система ангармонических нормальных осцилляторов, гамильтониан которой записывается с помощью введенных в гармоническом приближении нормальных координат. В случае отнесения к одной элементарной ячейке, гамильтониан модели имеет следующий вид /3, 34/:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i a_i u_i^2 + \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl} u_i u_j u_k u_l - \langle E \rangle \sum_i q_i u_i \quad (3-15)$$

где $\frac{1}{2} \sum_i p_i^2$ - кинетическая энергия ионов ячейки, участвующих в i -ом нормальном колебании; u_i, u_j, u_k, u_l - нормальные координаты. Второй и третий члены представляют квазиупругую потенциальную энергию нормальных колебаний. Последний член характеризует электрическую потенциальную энергию взаимодействия оптически активных нормальных колебаний (образующих дипольные моменты ячеек $\mu_i = q_i u_i$) с локальным, усредненным по отношению к элементарной ячейке полем $\langle E \rangle$). При этом $\langle E \rangle = \bar{E} + \beta \langle P \rangle$, где \bar{E} - статическое внешнее электрическое поле, $\beta \langle P \rangle$ - реактивное поле, возникающее из-за поляризации кристалла внешним электрическим полем. (При этом ради простоты и для обеспечения связи с обсуждением в §2 опять используется модель жестких ионов).

В случае модели кристалла, в которой всего рассматривается только одно сегнетоактивное ангармоническое нормаль-

ное колебание - то есть, ангармонический нормальный осциллятор (АНО), последний может быть рассмотрен как соответствующая подсистема всей совокупности нормальных осцилляторов кристалла. Представляя энергию АНО согласно общему выражению (3-15), далее стандартными классическими методами можно определить его поляризационные, а далее и динамические характеристики. При рассмотрении модели АНО, также как в случае модели АО типа смещения ионов, возможны различные конкретные разновидности в подходе и ее математической обработке. Проведенный в настоящей работе подход представляет один из них /34, 35/, привлекающей простотой и наглядностью при одновременном сохранении достаточной степени адекватности по отношению к реальной ситуации.

Поляризация кристалла $\langle P_A \rangle$, обусловленная жестким сегнетоактивным АНО во внешнем электрическом поле \bar{E} в неполярной фазе СЭ, может быть представлена как

$$\langle P_A \rangle = N \langle \mu \rangle = Nq \langle u \rangle \quad (3-16)$$

где N - концентрация элементарных ячеек кристалла;
 $\langle \mu \rangle$ - средний электрический дипольный момент элементарной ячейки, значение которого определится характеристиками АНО: q - заряд ионов элементарной ячейки, участвующих в сегнетоактивном нормальном колебании, $\langle u \rangle$ - среднее значение соответствующей нормальной координаты.

Последнее может быть определено согласно общему

статистическому соотношению:

$$\langle u \rangle = \frac{\int u \exp\left(-\frac{U(u)}{kT}\right) du}{\int \exp\left(-\frac{U(u)}{kT}\right) du} \quad (3-17)$$

где $U(u)$ – потенциальная энергия АНО, которая согласно (3-15) в рассматриваемом случае лишь одного ангармонического колебания имеет следующее выражение:

$$U(u) = \frac{a}{2} u^2 + \frac{b}{4} u^4 - \langle E \rangle q u \quad (3-18)$$

Соответствующий расчет $\langle u \rangle$ по (3-17) с учетом (3-18) позволяет представить результат в виде разложения по степеням $\langle E \rangle$ (предполагается случай слабых полей) и удерживать при этом лишь члены первой степени (отсюда следует, что рассматривается случай слабой ангармоничности):

$$\langle u \rangle = \left[\frac{q}{a} - 3 \left(\frac{q}{a} \right) \left(\frac{b}{a^2} \right) kT \right] \langle E \rangle + \dots \quad (3-19)$$

Подставляя (3-19) в (3-16) и учитывая, что $\langle E \rangle = \bar{E} + \beta \langle P_A \rangle$, имеем:

$$\langle P_A \rangle = \frac{N \frac{q^2}{a} \left[1 - 3 \frac{b}{a^2} kT \right]}{1 - \frac{\beta N q^2}{a} + 3 \frac{\beta N q^2}{a} \left(\frac{b}{a^2} \right) kT} \bar{E} \quad (3-20)$$

Следовательно, найдена температурная зависимость обусловленной сегнетоактивным АНО компоненты $\varepsilon_A(0, T)$ полной статической диэлектрической восприимчивости $\varepsilon(0, T)$. (Согласно (2-1) в рамках модели жестких ионов имеем $\varepsilon(0, T) = \sum_{i=1}^{k-1} \varepsilon_i(0) + \varepsilon_A(0, T)$.) Как это будет показано ниже, $3 \frac{b}{a^2} k \approx 10^{-5}$ град $^{-1}$ и поэтому в числителе (3-20) можно прене-

оречь величиной $3 \frac{b}{a^2} kT$, малой по отношению к единице. Также будет показано, что $\frac{\beta N q^2}{a} \approx 1$ (с погрешностью порядка 10^{-2}), что можно учесть в третьем члене знаменателя. В результате этого имеем /35/:

$$\chi_A(qT) = \frac{N \frac{q^2}{a}}{1 - \frac{\beta N q^2}{a} + 3 \frac{b}{a^2} kT} \quad (3-21)$$

Целесообразно ввести следующие обозначения:

$$\frac{\beta N q^2}{a} - 1 = R \quad (3-22)$$

$$3 \frac{b}{a^2} k = G \quad (3-23)$$

При этом чрезвычайно важно подметить, что величина R представляет собой обсужденный выше (см. §2) параметр компенсации линейной ближней и дальнедействующей сил взаимодействия ионов. В этом легко убедиться, осуществив переход от рассмотренного ангармонического случая к гармоническому: пренебрегая в (3-18) ангармоническим членом четвертой степени, приходим к динамическому уравнению (2-2) (учитывается также, что в динамической задаче вместо статического локального поля $\langle E \rangle$ должно рассматриваться динамическое реактивное поле E_p).

Величина G может быть использована в качестве приведенной характеристики ангармоничности соответствующего движения и представлена как параметр ангармонизма сегнетоактивного

ангармонического нормального осциллятора (параметр ангармонизма АНО).

При этом зависимость (3-21), выраженная через параметры R и Θ , имеет следующий вид:

$$\alpha_A(0, T) = \frac{N \frac{q^2}{a}}{-R + \Theta T} \quad (3-24)$$

Данное простое представление $\alpha_A(0, T)$ имеет глубокое физическое содержание. Отсюда видно, что появление СЭФП принципиально связано с наличием эффекта компенсации линейной квазиупругой и электрической сил, а также нелинейностью - ангармонизмом близкодействующих квазиупругих сил. Видно также, что СЭФП имеет место только в тех кристаллах, для которых хотя бы только для одного оптически активного колебания имеет место достаточная взаимокompенсация указанных сил, т. е. значение параметра $R > 0$ и достаточно мало, чтобы оно в свою очередь могло компенсироваться величиной ΘT . Следовательно, условие СЭФП можно сформулировать как $\alpha_A(0, T) \rightarrow \infty, R = \Theta T_0$ (T_0 - термическая температура ФП). Далее, требование $R > 0$ указывает, что именно наличие ангармонизма колебаний "стабилизирует", делает реальной существование данного колебания в неполярной фазе. В гармоническом же приближении согласно (2-4) при $R > 0$ имеем $\omega_{10} = i\omega_0 \sqrt{R}$, что означает невозможность существования колебания из-за неустойчивости решетки относительно ее. Однако в ангармоническом случае последнее означает

наличие т. н. мнимой "затравочной" частоты, перенормируемой ангармонизмом в область реально существующих, температурно зависимых колебаний.

В этой связи представляет интерес получить температурную зависимость частоты АНО. Для этого можно представить полную диэлектрическую восприимчивость $\epsilon(\omega, T)$ как статический случай общего дисперсионного соотношения (2-1). Последняя в используемой нами модели жестких ионов

$$\epsilon(\omega, T) = \sum_{i=1}^M \frac{A_i}{\omega_{\text{То}i}^2} + \frac{A}{\omega_{\text{То}}^2(T)} = \sum_{i=1}^{M-1} \epsilon_i(\omega) + \epsilon_A(\omega, T) \quad (3-25)$$

При этом следует учесть, что сила осциллятора ангармонического сегнетоактивного колебания остается той же, что и в гармоническом приближении ($A = \frac{Nq^2}{m}$), ибо учет ангармонизма в (3-18) фактически подобно учету электрического взаимодействия ионов в (2-2) приводит к соответствующей перенормировке частоты $\omega_0^2 = \frac{a}{m}$, что в рамках выбранной модели не отражается на силе осциллятора. Поэтому, умножая числитель и знаменатель выражения (3-21) на величину $\frac{a}{m}$ и приравнивая ее $\frac{A}{\omega_{\text{То}}^2}$, где $A = \frac{Nq^2}{m}$, получаем

$$\omega_{\text{То}}^2(T) = \frac{a}{m} - \frac{\beta Nq^2}{m} + 3 \frac{b}{am} kT = \omega_0^2 - \frac{\beta Nq^2}{m} + 3 \frac{b}{am} kT \quad (3-26)$$

Выражение (3-26) отражает суммарный результат перенормировки частоты ω_0^2 электрическим взаимодействием ионов и ангармонизмом (нелинейностью) квазиупругой силы:

взаимодействия. Оно аналогично знаменателю выражения (3-23) отражает тонкий баланс сил взаимодействия ионов в кристалле, что представляется наиболее наглядно, если согласно (3-26) выразить эффективную (действующую) силовую постоянную a^* :

$$a^* = a - \beta N q^2 + 3 \frac{b}{a} kT = a(6T - R) \quad (3-27)$$

Таким образом, параметры R и b являются очень существенными микроскопическими характеристиками перовскитовых СЭ и представляется весьма актуальным установить возможность их экспериментального определения.

Для этого необходимо установить связь полученной теоретической зависимости $\varepsilon_A(q, T)$ с реальной экспериментально определяемой зависимостью $\varepsilon(q, T)$. С учетом обсуждения $\varepsilon(q, T)$ в рамках представлений динамической теории решетки (§2) следует, что полученная теоретическая зависимость $\varepsilon_A(q, T)$ может быть совмещена с реально наблюдаемой в области достаточно высоких значений $\varepsilon(q, T)$, когда уже можно пренебречь ее температурно независимой компонентой. Тогда $\varepsilon_A(q, T) \approx \varepsilon(q, T)$, т. е. $\varepsilon_A(q, T) = \varepsilon(q, T)$ и теоретическая зависимость может быть отождествлена с отражающей температурную зависимость частью выражения обобщенного закона КВ:

$$\varepsilon_A(q, T) \approx \frac{C_w^{\varepsilon}}{T - T_0} \quad \varepsilon_A(q, T) \approx \frac{C_w}{T - T_0} \quad (3-28)$$

где $C_w^{\varepsilon} = 4\pi C_w$.

Связь $\varepsilon_A(0, T)$ с температурно зависимой частью обобщенного закона КВ более общая чем с классическим законом КВ. Дело в том, что модель АНО аналогично обобщенному закону КВ в принципе применима как для СЭ с четкими, так и размытыми СЭФП, ибо она рассматривает (пусть приближенно!) $\varepsilon(0, T)$ для неполярной фазы в целом независимо от конкретных особенностей реальных СЭФП. Поэтому, очевидно, параметры R , G должны быть связаны с однозначными характеристиками неполярной фазы, какими являются параметры обобщенного закона КВ, но не являются параметры классического закона КВ.

В этой связи, с учетом также (3-22), (3-23) и $\beta = \sqrt{1/5}$, имеем:

$$\varepsilon(0, T) = \frac{C_w}{T - T_0} = \frac{4TN \frac{q^2}{a} (3 \frac{b}{a^2} K)^{-1}}{T - (\beta N \frac{q^2}{a} - 1) (3 \frac{b}{a^2} K)^{-1}} = \frac{3(R+1)}{T - \frac{R}{G}} \quad (3-29)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_w = \frac{3(R+1)}{G} = \frac{4TN \frac{q^2}{a}}{3 \frac{b}{a^2} K} \\ T_0 = \frac{R}{G} = \frac{\beta N \frac{q^2}{a} - 1}{3 \frac{b}{a^2} K} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} R = \frac{3T_0}{C_w - 3T_0} \approx \frac{3T_0}{C_w} \\ G = \frac{T_0}{(\frac{1}{3} C_w)^2} + \frac{3}{C_w} \approx \frac{3}{C_w} \end{array} \right. \quad (3-30)$$

С учетом реальных значений величин T_0 и C_w ясно, что для практических расчетов вполне применимы приближенные выражения для R , G . Далее, оценки значений параметров R , G в свою очередь подтверждают сделанные при получении выражения (3-20) приближения.

Таким образом, имеем выражения для оценки параметров R , θ по экспериментально определяемым величинам C_w , T_0 и в то же время микроскопическую интерпретацию величин $T_0 C_w^{-1}$ и C_w^{-1} . В этом основная цель настоящего изложения модели АНО. Дальнейшее обсуждение этих вопросов последует в § 8, когда будут рассматриваться уже конкретные экспериментальные данные.

В заключении отметим следующее. Во-первых, как следует из сравнения вида потенциальной энергии (3-18) с ее представлением для одного сегнетоактивного иона в гамма-тоннеле (3-4), формально модели АО и АНО идентичны. Поэтому подобные соотношениям (3-19 ... 3-24) и (3-29), (3-30) выражения имеются также в рамках модели АО. (Так, например, параметр R и условие $R > 0$ является выражением условия возникновения спонтанной поляризации, т. е. СЭФП $eA - c > 0$ или $\frac{eA}{c} - 1 > 0$ /6, 43/ и т. д.).

Во-вторых, подобно более глубокому чем в нулевом приближении метода самосогласованного поля рассмотрению модели АО, то же самое можно осуществить и в рамках модели АНО. Разница заключается лишь в том, что в первом случае дополнительно учитывается корреляция смещений сегнетоактивных ионов в разных ячейках, а в модели АНО - взаимодействие фононов с разными волновыми векторами. Соответствующее рассмотрение проведено в работах /3, 15/ и оно показывает, что общие результаты и вид температурных зависимостей остаются теми же, что и в случае учета кор-

реляции в модели А0 (см. (3-12), (3-13), (3-14)). Меняются только выражения феноменологических констант через микропараметры - в модели АНО такими являются параметры фонон-фононного взаимодействия. Вид и характер корреляционных поправок совершенно аналогичны соответствующим поправкам к нулевому приближению метода самосогласованного поля в модели А0. Это еще раз указывает на глубокую формальную аналогию моделей А0 и АНО.

Важным моментом для настоящей работы является факт, что в аналогичном (3-14) выражении вместо параметров C_w' , T_0' в работе /3 / уже фактически употребляются параметры обобщенного закона КВ C_w и T_0 (называемые параметрами закона КВ "вдали" от СЭФП). В этой связи классический закон КВ представляется как эмпирическая аппроксимация в определенном диапазоне температур более общего выражения (аналогичное отношение этот закон имеет и к более общему эмпирическому закону - "обобщенному" закону КВ)

$$\frac{T-T_0'}{C_w'} \approx \frac{T-T_0}{C_w} [1 - \xi(T)] \quad (3-31)$$

При этом, с учетом (1-7), для $\xi^{-1}(T)$ в неполярной фазе СЭ имеем, с одной стороны теоретическое выражение типа правой части (3-31), с другой - эмпирический обобщенный закон КВ (1-7):

$$\frac{T-T_0}{C_w} [1 - \xi(T)] \longleftrightarrow \frac{T-T_0}{C_w} \left[\frac{C_w}{C_w + \epsilon_1(T-T_0)} \right] \quad (3-32)$$

Однако, как уже отмечалось выше, количественное сравнение пока еще затруднено отсутствием надежных данных для расчета корреляционного параметра $\beta(T)$. Поэтому в настоящей работе для анализа результатов эксперимента применяется простейший вариант рассмотрения модели АНО без учета корреляционных поправок.

В-третьих, поскольку в целях упрощения нами систематически использовалась модель жестких ионов, укажем на соответствующие изменения некоторых основных соотношений в случае применения модели поляризуемых ионов. Учет электронной подсистемы при этом означает представление полной поляризации кристалла суперпозицией ионной и электронной поляризаций $\langle P \rangle = \langle P_u \rangle + N\alpha_3 \langle E' \rangle$, где α_3 - суммарная электронная поляризуемость участвующих в движении АНО ионов элементарной ячейки, $\langle E' \rangle$ - локальное поле при наличии электронной подсистемы. С учетом, что $\langle E' \rangle = \bar{E} + \beta \langle P \rangle$, имеем $\langle E' \rangle = \eta(\bar{E} + \beta \langle P_u \rangle)$, где $\eta = (1 - \beta N \alpha_3)^{-1}$. Последнее означает, что употребляемая выше величина $\langle E \rangle$ в (3-18) должна быть заменена на $\langle E' \rangle = \eta \langle E \rangle$. Аналогично в динамической задаче гармонического приближения должна быть произведена замена $E_p \rightarrow \eta E_p$. В результате имеем следующие изменения соотношений (3-21), (3-22), (3-26):

$$\alpha_A(0, T) = \eta N \alpha_3 + \frac{\eta N \frac{q^2}{a}}{1 - \frac{\beta N q^2 n}{a} + 3 \frac{b}{a^2} kT} = \alpha_{\infty A} + \alpha_{uA}(0, T) \quad (3-33)$$

где $\epsilon_{\infty A} = \frac{\epsilon_{\infty A} - 1}{4\pi}$ - обусловленная АНО диэлектрическая восприимчивость кристалла, определенная на частотах выше собственной частоты АНО, но ниже частот электронных переходов.

$$R = \eta \frac{3Nq^2}{a} - 1 \quad (3-34)$$

$$\omega_{T_0}^2(T) = \omega_0^2 - \frac{3Nq^2\eta}{m} + 3 \frac{b}{am} kT \quad (3-35)$$

Как видно из выражений (3-34), (3-35), аддитивный учет электронной поляризуемости ионов оказывает влияние на перенормировку частоты ω_0^2 электрическим взаимодействием ионов. В этом, собственно, наглядно выявляется непосредственный пример существенной роли также электронной подсистемы при рассмотрении явления СЭФП.

Наконец, в-четвертых, можно провести сопоставление феноменологического постулата (2-7) с полученной модельной температурной зависимостью частоты сегнетоактивного нормального колебания (3-26). При этом, с учетом (3-30) для микроскопических выражений C_w и T_0 , следует:

$$\omega_{T_0}^2(T) = \frac{3bk}{a} (T - T_0) = \frac{4\pi N \frac{q^2}{m}}{C_w} (T - T_0) \quad (3-36)$$

Если учесть, что $N \frac{q^2}{m} = A$ - сила осциллятора в модели жестких ионов, то (3-36) полностью совпадает с феноменологическим выражением (2-7), являющимся приближением общего постулата (2-II) в области температур, близких к теоретической температуре ФП T_0 .

Резюмируя рассмотрение простейших статистических моделей СЭ в аспекте изучения $\xi(T)$ в неполярной фазе, можно заключить следующее.

Наиболее распространенными, простыми, в то же время физически достаточно содержательными в настоящее время являются модель АО типа смещений ионов и модель АНО, представляющая статистическое развитие представлений классической динамической теории колебаний решетки.

Анализ статистических моделей АО и АНО без учета корреляционных эффектов (эффекта корреляции смещений сегнетоактивных ионов и фонон-фононного взаимодействия, соответственно) приводит для $\xi(T)$ в неполярной фазе СЭ к зависимости типа классического закона КВ. Учетом эффектов корреляции обусловлено отклонение от этой закономерности - наличие нелинейной зависимости $\xi^{-1}(T)$. Последнее находится в качественном согласии с эмпирическим обобщенным законом КВ. Следовательно, статистические модели АО и АНО при учете корреляционных эффектов могут служить микроскопической основой рассмотрения нелинейной зависимости $\xi^{-1}(T)$ в неполярной фазе СЭ.

На основе модели жестких ионов (имея возможность обобщения также на модель поляризуемых ионов) установлена взаимосвязь параметров модели АНО (R, θ) с экспериментально измеряемыми величинами - основными параметрами обобщенного закона КВ (C_w, T_0).

ГЛАВА II МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В
НЕПОЛЯРНОЙ ФАЗЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

§4. Общие вопросы постановки эксперимента

Обзор очень многочисленных экспериментальных работ по изучению перовскитовых СЭ приводит к заключению, что проблема закономерности поведения $\epsilon(T)$ в неполярной фазе веществ в основном рассматривалась и продолжает рассматриваться лишь в аспекте классического закона КВ $\epsilon(T) = C_{\omega}^I (T - T_0^I)^{-I}$. Будучи органически связанной с фундаментальными положениями термодинамической теории ЛГД, эта классическая и общераспространенная идеология в очень значительной степени отражается также в соответствующей постановке экспериментальных измерений $\epsilon(T)$. Последние, как правило, проводятся на обычных, широко распространенных приборах (мостах, куметрах) кГц - мГц частотного диапазона в температурной интервале до 100 - 200 градусов выше максимума зависимости $\epsilon(T)$. Если ставится задача исследования классического закона КВ, рассматриваемый температурный диапазон значительно сужается и, на основе аппроксимации узкого прилегающего к максимуму $\epsilon(T)$ участка зависимости прямой, делается заключение о выполнении этого закона и находится также соответствующие значения его характерных параметров. Однако, из-за некритического

шаблонного применения его в случаях самых разнообразных СЭ, многие имеющиеся в настоящее время результаты должны быть восприняты весьма осторожно.

А. Основные требования к методике экспериментального определения температурной зависимости диэлектрической проницаемости

Двумя основными фактами, которыми вплоть до настоящего времени обычно пренебрегают и которыми обязательно следует руководствоваться при экспериментальном изучении $\epsilon(T)$, являются: наличие размытия максимума $\epsilon(T)$ и общий нелинейный характер зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ в неполярной фазе СЭ. Очевидно, что, будучи явно не в соответствии с классической идеологией рассмотрения $\epsilon(T)$ согласно теории ЛГД, современная постановка экспериментальных исследований $\epsilon(T)$ нуждается в более общих исходных предположениях. Последние обсуждены в §I и приводят к следующим основным требованиям организации экспериментов.

Во-первых, это необходимость проведения измерений в максимально широком диапазоне температур выше температуры максимума $\epsilon(T)$. Учет этого требования предусматривает: обеспечение уверенного выявления нелинейности зависимости $\epsilon^{-1}(T)$, слабо выраженной в узком диапазоне температур; проведение убедительной проверки возможности аппроксимации зависимости $\epsilon(T)$ математическим выражением обобщенного закона КВ, что невозможно на осно-

ве анализа короткого участка кривой; обеспечение определения зависимости $\xi(T)$ не только в области СЭФП, в которой уже имеет место отклонение от обобщенного закона КВ, но обязательно и в неполярной фазе вещества, для которой, собственно, только и рассматривается этот закон. Последнее особенно относится к случаю СЭ, обладающих широкой областью размытого СЭФП.

Во-вторых, определяемая экспериментально зависимость $\xi(T)$ должна соответствовать вкладу по возможности только основного механизма поляризации вещества, ибо только оно имеется виду, рассматривая соответствующие теоретические модели основных закономерностей поведения $\xi(T)$. В случае интересующих нас перовскитовых СЭ основным механизмом поляризации, с которым связывается выполнение обобщенного закона КВ, является ионно-электронный механизм, в основе которого лежит вызванное внешним электрическим полем возмущение собственного движения образующих регулярную кристаллическую решетку поляризуемых ионов. В качестве неосновных механизмов поляризации обычно выступают механизмы, обусловленные дефектностью структуры (механизм тепловой поляризации слабо закрепленных заряженных частиц), а также ненулевой электропроводностью диэлектриков в комбинации с наличием различного рода внутренних граничных поверхностей, на которых могут накапливаться носители электрического заряда (механизм меж-

слоистой поляризации). В этой связи учет второго требования особо актуален, распространяя измерения $\epsilon(T)$ в диапазон высоких температур, когда исследуемые образцы обладают уже заметной электропроводностью. В еще большей степени это относится к случаю изучения поликристаллических СЭ.

Эффективно удовлетворить одновременно обоим основным требованиям можно, проводя измерения $\epsilon(T)$ в диапазоне сверхвысоких частот (СВЧ). При этом, из-за относительно больших собственных времен релаксации, обычно оказываются практически исключенными все неосновные механизмы поляризации. В то же время в отношении основного механизма поляризации условия измерений остаются статическими, так как частота измерительного поля все же значительно ниже собственных частот этого механизма. Кроме того, применение СВЧ измерительной техники позволяет вести измерения в широком интервале температур, вплоть до $600 - 1000^{\circ}\text{C}$, ибо эффекты, связанные с ростом электропроводности образцов, также оказываются в достаточной степени подавленными.

Применение СВЧ методов изучения $\epsilon(T)$ в неполярной фазе СЭ, практически не заменимое в случае поликристаллических СЭ, в ряде случаев, конечно, может быть заменено обычными низкочастотными методами (например, низкотемпературные исследования высококачественных моно-

кристаллов). Однако чаще всего все таки следует отдать предпочтение СВЧ методам измерения, вследствие чего чрезвычайную роль приобретает проблема оптимального выбора соответствующего метода определения $\epsilon(T)$.

Почти единственное собрание описаний принципов некоторых СВЧ методов измерения ϵ СЭ имеется в одной из глав работы /47/, но сегодня это изложение уже не удовлетворяет нужды исследователей. В этой связи автором было проанализировано современное состояние в области СВЧ методов исследования СЭ и предложена одна из возможных схем их классификации (схема 4-I) /48/. Руководствуясь значительно большей однородностью волноводных СВЧ передающих линий чем других, а также соображениями надежности и удобства конструкции соответствующей измерительной ячейки, был выбран волноводный метод короткого замыкания КЗ. Проведение более тщательного анализа этого общего метода привело к детальной разработке его резонансной модификации - метода резонанса короткозамкнутого отрезка передающей линии (РОПЦ-К). Последний является одним из наиболее подходящих методов изучения $\epsilon(T)$ СЭ в неполярной фазе и был применен в настоящей работе.

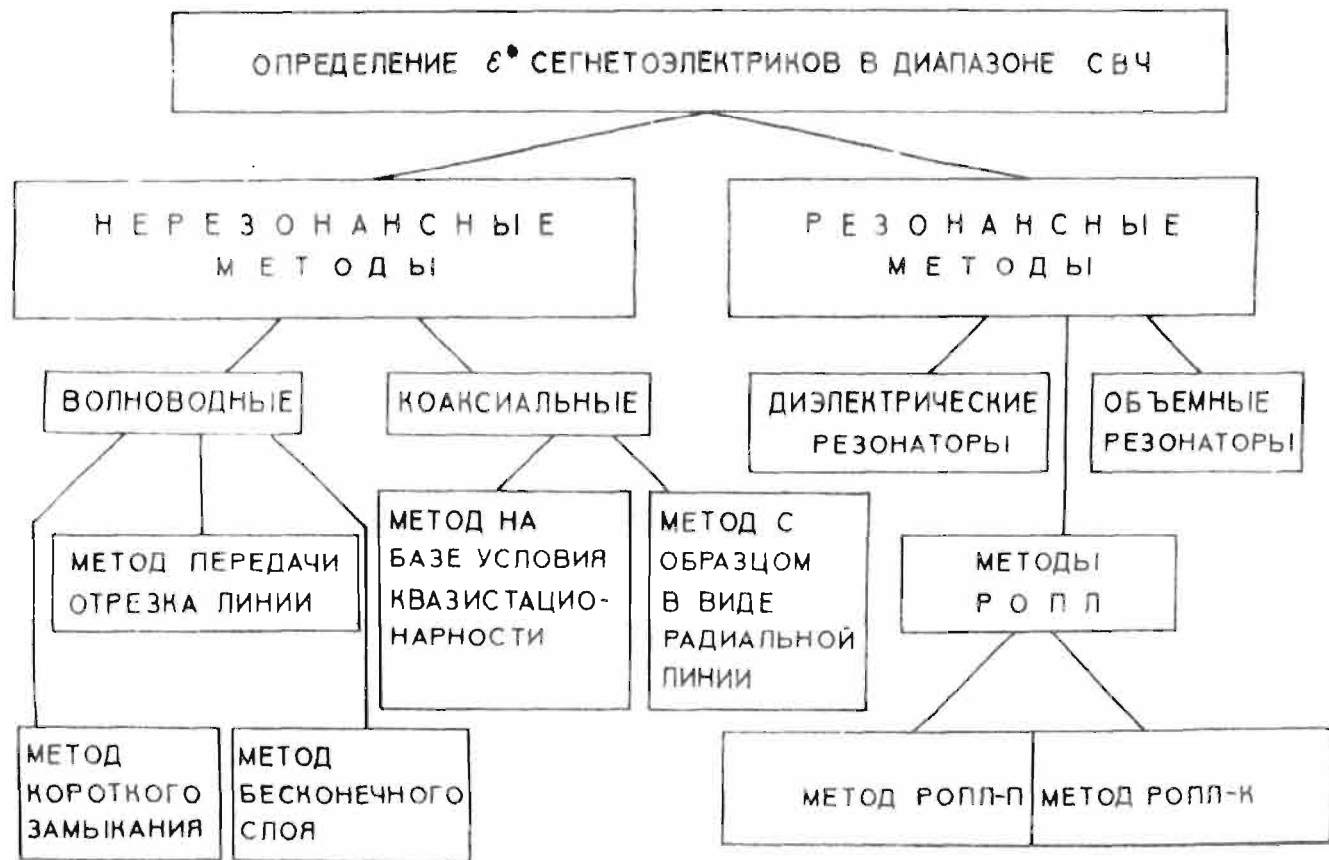


Схема 4-1 Одна из возможных схем классификации СВЧ методов определения сегнетоэлектриков.

Б. Обзор СВЧ методик определения диэлектрической
проницаемости сегнетоэлектриков

Начало СВЧ исследований СЭ можно отнести ко второй половине 40-х годов, когда в работах Поулса и Джексона впервые сообщалось о результатах определения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла потерь $tg\delta$ для поликристаллического $BaTiO_3$ и некоторых СЭТР на его основе /49, 50/.

В Советском Союзе начало СВЧ исследований СЭ было положено работами Богданова С. В. /51/, Иванова И. В. и Петрова В. М. /52, 53/, Липаевой Г. А. и Сканави Г. И. /54/, Яценко А. Ф. /55/, Поплавко Ю. М. /56, 57, 58/ и других.

Начальный период СВЧ изучения СЭ характеризуется широким применением волноводных методик в сантиметровом диапазоне частот /49, 50, 54, 56, 57 и др./, ибо последние были достаточно хорошо разработаны и освоены в случае обычных диэлектриков с небольшими значениями ϵ /59, 60, 61/. В связи с особенностями исследования веществ в большими значениями ϵ обычно употреблялись согласующие диэлектрические трансформаторы (ДТ). Имеется ряд примеров использования методов короткого замыкания (КЗ) и "бесконечного" слоя с ДТ. Однако удобства и повышение точности прямых измерений основных характеристик волновой картины путем введения ДТ досталось ценой определенного усложнения

математического алгоритма соответствующих методов. Поскольку точные математические алгоритмы при этом получаются весьма сложными, то вплоть до последнего времени отсутствовал тщательный анализ погрешностей измерений методами КЗ и "бесконечного" слоя с ДТ. В то же время результаты, получаемые различными авторами для одних и тех же материалов, показывали значительный разброс /56, 62/, который нельзя было объяснить только различием в технологии изготовления образцов.

Наряду с методами КЗ и "бесконечного" слоя, в основе которых лежит изучение отражения электромагнитных волн от образцов в измерительных ячейках, в ряде случаев были применены также методы изучения прохождения волн через отрезок передающей линии, заполненный исследуемым веществом. Часть из них является резонансными методами /63, 64, 65, 66/, однако часть представляет собой по существу мостовые схемы измерения в диапазоне СВЧ, когда определяется комплексный коэффициент передачи образца в виде отрезка линии /67, 68, 69/.

Несколько позднее началось развитие методик, основанных на применении коаксиальных линий передачи и позволяющие освоить дециметровый диапазон СВЧ.

Одно направление развития и применения коаксиальных методов характеризуется соблюдением т. н. условия квазистационарности, в результате чего исследуемый образец находится в однородном электрическом поле СВЧ /52, 53, 70/.

Образец помещается в торцевом зазоре центрального проводника коаксиальной линии, а экспериментально измеряется полное комплексное сопротивление (емкостного характера) образованного таким образом измерительного конденсатора.

Второе направление разработки коаксиальных методик характеризуется отказом от любых статических представлений об измерительной ячейке, вследствие чего соответствующие математические алгоритмы методов строятся на базе электродинамической теории поля, учитывающей не только временные, но и пространственные, т. е. волновые свойства последнего /71, 72, 73/. При этом, естественно, уже не накладываются специальные ограничения геометрических размеров образца (из-за отсутствия необходимости соблюдения условия квазистационарности), а образец по-прежнему располагается в торцевом зазоре центрального проводника коаксиальной линии. Определение ϵ и $tg\delta$ производится по измеренному значению полного входного сопротивления исследуемого образца, который теперь представляет собой некоторый отрезок разомкнутой радиальной линии передачи.

В заключении замечаний по нерезонансным методам следует отметить, что упомянутые методы КЗ и "бесконечного" слоя могут быть реализованы также на основе коаксиальных линий передачи СВЧ /74/.

Большую группу методов определения ϵ СЭ составляют различные резонансные методы. Развитие последних началось фактически параллельно с освоением не-

резонансных методик и их главная ценность в том, что они позволяют вести измерения ϵ с большей точностью, чем в аналогичных условиях обеспечивают нерезонансные методы. (Последнее, конечно, справедливо при соблюдении условий применимости резонансных методов - ограничения возникают в случаях больших значений тангенса угла диэлектрических потерь).

Методы объемных резонаторов, являющиеся очень точными методами изучения обычных диэлектриков с относительно малыми значениями ϵ и $tg\delta$, не могут быть непосредственно перенесены для исследований СЭ. С применением очень малых образцов в диапазоне не очень высоких частот с трудом еще удалось применить этот метод /75/, но в настоящее время, за исключением работы /76/, методы объемных резонаторов практически не применяются.

Типичными резонансными методами измерения ϵ СЭ являются методы диэлектрических резонаторов, когда уже сам образец исследуемого диэлектрика представляет собой объемный резонатор СВЧ диапазона. В связи с конкретными условиями эксперимента, диэлектрические резонаторы на основе различных СЭ могут быть различной геометрической формы и различным образом размещаться либо в свободном пространстве между рупорными антеннами /77/, либо в волноводных или коаксиальных линиях передачи /13, 14, 35, 36/, либо в объемных резонаторах /80/. Расчет ϵ производится на основе весьма простых резонансных соотношений, связыва-

ющих частоту измерительного поля, геометрические размеры диэлектрического резонатора и ϵ . Величина $\operatorname{tg} \delta$ определяется по данным измерения добротности резонатора.

Несколько своеобразными являются резонансные методы на основе образования СВЧ резонаторов в виде отрезков передающих линий, полностью заполненных исследуемым веществом. Теория этих методов может быть развита на базе теории СВЧ линий передачи и сами методы рассмотрены как соответствующие резонансные модификации общих методов линий передачи. В связи с большими значениями ϵ СЭ, геометрическая длина соответствующих отрезков передающих линий достаточно мала, что позволяет вести исследования сегнетоэлектрических образцов в виде удобно изготавливаемых отрезков линий передачи.

Методы резонанса отрезков передающих линий (методы РОПЛ) имеют два варианта: метод резонанса проходного отрезка передающей линии (РОПЛ-П) и метод резонанса короткозамкнутого отрезка передающей линии (РОПЛ-К).

Исторически первым, одновременно с началом СВЧ исследований СЭ вообще, был развит и применен метод РОПЛ-П /50, 63, 64, 65, 66/. Метод представляет собой резонансный вариант общего метода проходного отрезка линии передачи. При геометрической длине образца - отрезка линии, кратной половине длины волны в образце, имеет место явление резонансного пропускания электромагнитных волн.

Расчет ϵ производится на основе этого резонансного соотношения, а $tg\delta$ можно найти, определяя соответствующее резонансное значение модуля комплексного коэффициента передачи.

Вторая разновидность методов РОПЛ была развита на основе опыта измерения ϵ СЭ волноводным методом КЗ /56, 57/. Метод РОПЛ-К представляет собой резонансную модификацию общего метода КЗ и суть его в изучении явления т. н. параллельного резонанса короткозамкнутого отрезка линии передачи, характеризующегося минимальным отражением электромагнитных волн. Последнее имеет место, когда геометрическая длина образца - отрезка линии кратна нечетному числу четверти длин^{волны} в образце. Это резонансное соотношение служит основой для расчета ϵ , а для определения $tg\delta$ необходимо еще измерить соответствующее резонансное значение модуля комплексного коэффициента отражения или коэффициента стоячей волны (КСВН).

В своих первоначальных применениях метод РОПЛ-К служил для определения ϵ и $tg\delta$ СЭ при комнатной температуре и был реализован на основе волноводных отрезков линии передачи, вследствие чего получил название волноводно-резонансного метода. Далее метод был развит для исследования температурных характеристик СЭ /81/, применен в миллиметровом диапазоне частот /82/ и путем использования симметричной полосковой линии передачи распространен на дециметровый диапазон СВЧ /83, 84/.

Автором настоящей работы было проведено дальнейшее развитие метода. С единых позиций рассмотрены теоретические основы метода в случае однородных линий передачи, выведены основные уравнения и расчетные формулы вне связи с конкретным типом линии передачи, впервые подробно рассмотрены погрешности и пределы применимости этого метода. В связи с тем, что метод вообще применим не только в случае образования волноводных отрезков линии передачи, а также в целях обобщения изложения и более точной увязки сути метода с его названием, было решено вместо названия "волноводно-резонансный метод" пользоваться названием "метод резонанса короткозамкнутого отрезка передающей линии".

Основные оригинальные результаты изучения общего метода КЗ и его резонансной модификации приведены на следующем параграфе, а подробное систематизированное изложение метода РОЩ-К проведено в работе автора /48/.

§5. СВЧ метод короткого замыкания и его резонансная модификация для определения диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков

Математический алгоритм, конструкция измерительной ячейки (ИЯ), а также оснащение метода определения $\epsilon(T)$ измерительной аппаратурой существенно зависит от диапазона частот проводимых исследований. Если в области частот ниже 10^{8+9} гц измерения комплексной диэлектрической про-

вещности $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ связаны с определением комплексной емкости $C^* = C' - iC''$. ИА в виде измерительного конденсатора, то при частотах выше $10^{8 \div 9}$ гц (СВЧ, субмиллиметровый и оптический диапазон) она находится на основе определения комплексного коэффициента распространения электромагнитных волн в исследуемой среде $\gamma_\epsilon^* = \alpha_\epsilon + i\beta_\epsilon$. ИА при этом в общем случае является двойной отрезок соответствующей передающей линии: воздушнонаполненный отрезок, в котором помещается второй, обычно полностью заполненный исследуемым веществом отрезок.

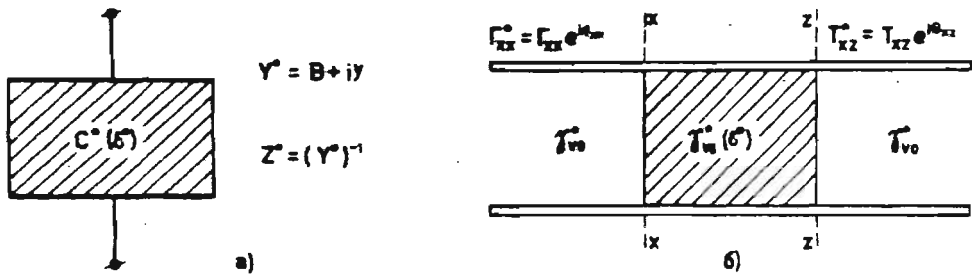


Рис. 5-1 Иллюстрация к общим принципам определения ϵ^* в диапазоне ниже (а) и выше (б) частот $10^{8 \div 9}$ гц.

Экспериментально определяемыми величинами являются полная комплексная проводимость (сопротивление) измерительного конденсатора $Y^* = B + iY$ и комплексный коэффициент отражения для границы раздела сред $\Gamma^* = \Gamma e^{i\theta}$ (или передачи $T^* = T e^{i\theta}$) в случае отрезка линии передачи. (Обычно полагается отсутствие выраженных магнитных свойств веществ, т. е. $\mu^* = \mu' - i\mu'' = 1$). При этом фундаментальные расчетные соотношения ϵ^*

следующие:

$$\begin{array}{l} \varepsilon^* \\ \swarrow \\ C^* \\ \searrow \\ \Gamma_{VE}^* \end{array} \quad \varepsilon^* = \frac{C^*}{C_{\text{геом}}} ; \quad Y^* = i\omega C^* \quad (5-1)$$

$$\varepsilon^* = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{кр}}\right)^2 - \left(\Gamma_{VE}^* \frac{\lambda_0}{2\pi}\right)^2 \quad (5-2)$$

где $C_{\text{геом}}$ - геометрическая емкость измерительного конденсатора; ω - круговая частота измерительного поля; Γ_{VE}^* - комплексный коэффициент распространения волн в передающей линии, полностью заполненной исследуемым веществом; λ_0 - длина волны в свободном вакуумном (воздушном) пространстве; $\lambda_{кр}$ - характеристический параметр линии передачи.

Следовательно, центральной задачей СВЧ определения ε^* является нахождение $\Gamma_{VE}^* = \alpha_{VE} + i\beta_{VE}$. Далее, согласно (5-2) имеем:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \left(\Gamma_{VE}^2 - \alpha_{VE}^2\right) \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{кр}}\right)^2 \\ \varepsilon'' &= 2\alpha_{VE}\beta_{VE} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2 \quad \text{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (5-3) \end{aligned}$$

А. Метод короткого замыкания с диэлектрическим трансформатором

Метод базируется на рассмотрении взаимодействия поля с веществом в ИЯ, содержащей короткозамкнутый полностью заполненный исследуемым веществом отрезок передающей линии (рис. 5-2). В связи с большими значениями диэлектрической проницаемости ε СЭ, подлежащий непосредственному экспериментальному определению комплексный ко-

коэффициент отражения во входной плоскости образца Γ_{XX}^* характеризуется большим значением модуля Γ_{XX} и очень малым значением фазы φ_{XX} , что приводит к значительным погрешностям их экспериментального измерения. С целью снижения этих погрешностей применяется согласующий диэлектрический трансформатор (ДТ), представляющий собой также полностью заполненный определенным диэлектриком отрезок линии передачи и позволяющий весьма существенно уменьшить значения Γ_{yy} и увеличить значения Γ_{yy} .

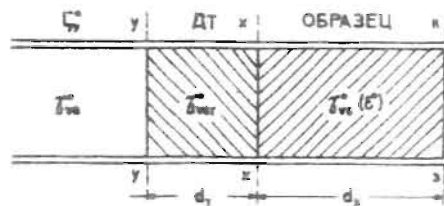


Рис. 5-2. Принципиальная схема измерительной ячейки для СВЧ определения ϵ^* СЭ методом короткого замыкания с ДТ.

Электродинамическое описание физических процессов в ИЯ в предположении идеальной проводимости ее металлических стенок позволяет установить следующую связь между величинами γ_{VE}^* и Γ_{yy}^* (т. е. вывести основное уравнение метода):

$$\frac{1 + \Gamma_{yy}^*}{1 - \Gamma_{yy}^*} = \frac{\gamma_{VE}^* \operatorname{th} \gamma_{VE} d_x + \gamma_{VE}^* \operatorname{th} \gamma_{VE} d_T}{1 + \frac{\gamma_{VE}^* \operatorname{th} \gamma_{VE} d_x \cdot \operatorname{th} \gamma_{VE} d_T}{\gamma_{VE}^*}} \quad (5-4)$$

где $\gamma_{\text{во}}^* = \alpha_{\text{во}} + i\beta_{\text{во}}$ - комплексный коэффициент распространения в воздушной части ИЯ; $\gamma_{\text{вет}}^* = \alpha_{\text{вет}} + i\beta_{\text{вет}}$ - комплексный коэффициент распространения в ДТ; $d_{\text{т}}$ и d_{x} - геометрическая толщина соответственно ДТ и образца.

Однако на практике с целью облегчения проведения последующих расчетов уравнение (5-4) упрощается, допуская полное пренебрежение затуханием волны в воздушном тракте ИЯ $\gamma_{\text{во}}^* \approx i\beta_{\text{во}} = i2\pi/\lambda_{\text{во}}$ и в ДТ $\gamma_{\text{вет}}^* \approx i\beta_{\text{вет}} = i2\pi/\lambda_{\text{вет}}$ (т. е., кроме конечной электропроводности стенок ИЯ, пренебрегается также наличие диэлектрических потерь соответствующих наполняющих сред). В результате имеем следующее практически употребляемое уравнение идеализированного метода короткого замыкания КЗ с ДТ:

$$\frac{1 + \Gamma_{\text{уу}}^*}{1 - \Gamma_{\text{уу}}^*} = \frac{\frac{i\beta_{\text{во}} \operatorname{th} \gamma_{\text{вет}}^* d_{\text{x}}}{\gamma_{\text{вет}}^*} + \frac{i\beta_{\text{во}} \operatorname{tg} \beta_{\text{вет}} d_{\text{т}}}{\beta_{\text{вет}}}}{1 - \frac{\beta_{\text{вет}} \operatorname{tg} \beta_{\text{вет}} d_{\text{т}} \cdot \operatorname{th} \gamma_{\text{вет}}^* d_{\text{x}}}{\gamma_{\text{вет}}^*}} \quad (5-5)$$

Необходимо отметить, что подобные упрощения оправданы только в случае ручного способа проведения соответствующих расчетов. Современное обеспечение техникой ЭВМ позволяет вести расчет по максимально полному математическому алгоритму метода и, таким образом, исключить возникновение целого ряда методических погрешностей или, по крайней мере, на основе точной численной оценки последних обосновать их пренебрежение.

Анализируя полноту идеализированного математического алгоритма метода КЗ с ДТ (5-5), следует учесть, что из последнего, кроме конечной электропроводности стенок волновода и диэлектрических потерь в ДТ (воздух же практически идеальный диэлектрик), исключено также рассмотрение возможного неполного заполнения поперечного сечения ИЯ исследуемым веществом и ДТ и наличия определенного воздушного зазора между ними. Очевидно, что пренебрежение этими реальностями ИЯ приводит к возникновению вполне определенной методической погрешности, которая в совокупности с экспериментальными погрешностями измерений составляет важную характеристику метода и фактически решает проблему пригодности его к различного рода исследованиям ϵ^* СЭ.

В целях изучения обоснованности и перспективности применения метода КЗ и ДТ был проведен тщательный анализ ситуации определения ϵ и $tg\delta$ для $BaTiO_3$ в условиях комнатной температуры.

Трансцендентность основных уравнений метода приводит к необходимости проведения численного анализа. Приняты следующие значения соответствующих параметров: исследуемый образец - $\epsilon = 600$; $\text{tg}\delta = 0,3$; $d_x = (0,1 \div 3,2) \pm \pm 0,02$ мм; ДТ - ZnTiO_3 $\epsilon_T = 28 \pm 3\%$; $\text{tg}\delta_T = 0,002 / 85/$, $d_T = 1,90 \pm 0,02$ мм; $\frac{d_T}{\lambda_{\text{вст}}} = 0,31$; волновод - среднеизношенный латунный, сечением 23×10 мм, $\lambda_{\text{кр}} = 46,00 \pm 0,05$ мм, $\alpha_{\text{во}} = 0,00046 \text{ см}^{-1}$ (0,4 дБ/м); частота поля 9,36 ГГц, $\lambda_{\text{во}} = 4,46$ см, $\lambda_0 = 3,2$ см.

Используя различной степени полноты основные уравнения метода, заданная экспериментальная ситуация промоделирована на ЭЦВМ БЭСМ-2 и рассчитаны соответствующие методические и экспериментальные погрешности определения ϵ и $\text{tg}\delta$ данного образца BaTiO_3 .

Методические погрешности

В качестве источников методических погрешностей учитывались следующие факты: 1) конечное значение сопротивления КЗ (серебряное покрытие с поверхностным сопротивлением $R_s = 0,025$ ом /86/; 2) потери энергии в среде ДТ $\alpha_{\text{вст}} = 0,1 \text{ см}^{-1}$, $\text{tg}\delta_T = 0,002$; 3) конечное значение расстояния между образцом и ДТ в случае их неплотного прилегания $d_0 = 0,01$ мм; 4) потери энергии в стенках воздушнонаполненного участка волновода ИЯ α_0^M и на отрезках, заполненных ДТ и образцом α_1^M , α_2^M ; 5) неплотное прилегание образца к короткозамыкающему электроду; 6) возможное неточное соответствие размеров образца и ДТ раз-

мерам волновода - частичное заполнение поперечного сечения ИЯ (рис. 5-3).

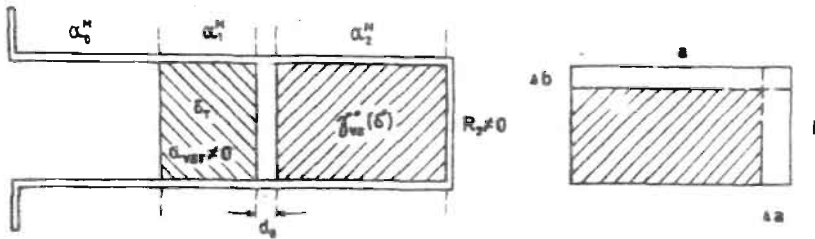


Рис. 5-3. Иллюстрация к рассмотрению методических погрешностей метода короткого замыкания с ДТ.

Последние три источника погрешностей численному анализу не подвергались, так как они могут быть либо исключены, либо оценены ничтожными уже заранее. Так непосредственным серебрением КЗ поверхности образца исключается плохой механический контакт с электродом КЗ, точной подгонкой образца и ДТ по высоте волновода с серебрением соответствующих поверхностей исключается погрешность из-за неплотного прилегания к широким стенкам СВЧ тракта. Не прилегание образца и ДТ к узким стенкам волновода не критично /87/ и согласно /56/ величина допускаемого бокового зазора Δa у каждой узкой стенки тем больше, чем больше ϵ диэлектрического наполнения (чтобы $\Delta \epsilon / \epsilon \leq 1\%$, при $\epsilon \geq 500$ допустимо $\Delta a \leq 0,3a$, где a - размер широкой стенки). Погрешность из-за неучета потерь энергии в стенках волновода α_1^M и α_2^M несущественны для диэлектрических наполнений с $tg \delta > 0,001$ независимо от значений ϵ /48, 88/. При рассмотрении методических погрешностей можно пренебречь также α_0^M , но

это обязательно следует учесть при анализе экспериментальных погрешностей. Полагая плоскопараллельность поверхностей ДТ и образца, считалось предотвращенным также возбуждение высоких типов волн в ИЯ.

Влияние первых трех источников погрешностей было оценено соответствующим численным расчетом. Для этого использовался соответственно более полный чем (5-5, 5-4) математический алгоритм метода. Последнее проще всего построить не путем электродинамического рассмотрения ИЯ, но воспользуясь трехкратным применением известного в радиотехнике СВЧ закона трансформации полного сопротивления отрезком однородной линии передачи. В результате имеем следующее основное уравнение метода, согласно которому с учетом принятых выше численных значений соответствующих параметров ИЯ и образца находились реально измеряемые значения Γ_{yy}^* (рис. 5-4):

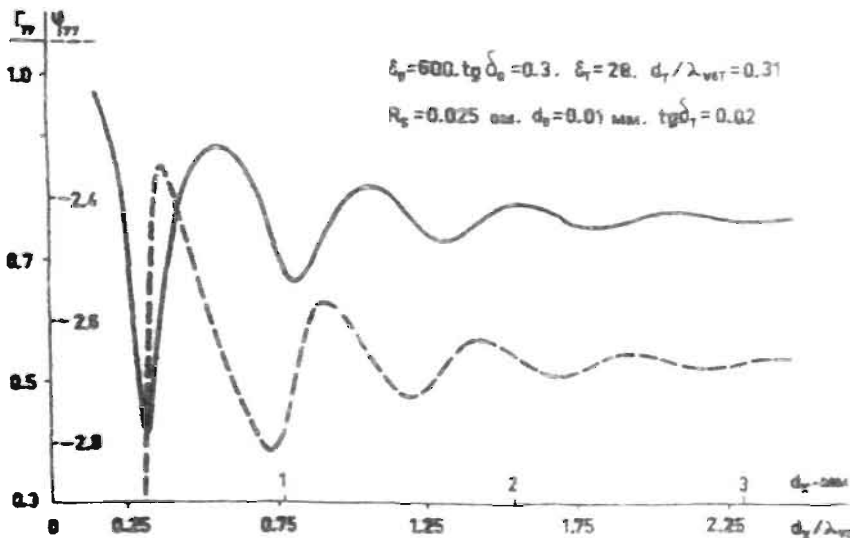


Рис. 5-4 Зависимость экспериментально измеряемых значений Γ_{yy} и Γ_{yy}^* от длины образца (согласно ур-ю (5-6)).

$$\begin{aligned}
 & \frac{\frac{R_s \delta_{vo}^* \lambda_0 (1-i) + \frac{\delta_{vo}^* th \delta_{ve}^* dx}{\delta_{ve}^*}}{240 \pi^2} + th \delta_{vo}^* d_0}{1 + \frac{R_s \lambda_0 (1-i)}{240 \pi^2}} + \frac{\delta_{vo}^* th \delta_{ve}^* dx}{\delta_{ve}^*} \\
 & \frac{\frac{R_s \delta_{vo}^* \lambda_0 (1-i) + \frac{\delta_{vo}^* th \delta_{ve}^* dx}{\delta_{ve}^*}}{240 \pi^2} \cdot th \delta_{vo}^* d_0}{1 + \frac{R_s \lambda_0 (1-i)}{240 \pi^2}} \\
 \frac{1 + \Gamma_{yy}^*}{1 - \Gamma_{yy}^*} = & \frac{\frac{\frac{R_s \delta_{vo}^* \lambda_0 (1-i) + \frac{\delta_{vo}^* th \delta_{ve}^* dx}{\delta_{ve}^*}}{240 \pi^2} + th \delta_{vo}^* d_0}{1 + \frac{R_s \lambda_0 (1-i)}{240 \pi^2}} \cdot \frac{\delta_{ve}^* th \delta_{ve}^* dx}{\delta_{ve}^*}}{1 + \frac{\frac{R_s \delta_{vo}^* \lambda_0 (1-i) + \frac{\delta_{vo}^* th \delta_{ve}^* dx}{\delta_{ve}^*}}{240 \pi^2} \cdot th \delta_{vo}^* d_0}{1 + \frac{R_s \lambda_0 (1-i)}{240 \pi^2}}} \quad (5-6)
 \end{aligned}$$

Далее, подставляя полученные таким образом экспериментально "измеренные" значения Γ_{yy}^* в уравнение идеализированного метода (5-5) и решая его методом последовательных приближений Ньютона [74, 89], находились "экспериментально определенные" значения ϵ и $tg \delta$ образца. Последние уже отличаются от исходных (истинных) значений ϵ_0 и $tg \delta_0$, а величины

$$\delta_{\text{н}} \varepsilon = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \quad \delta_{\text{н}} \operatorname{tg} \delta = \frac{\operatorname{tg} \delta - \operatorname{tg} \delta_0}{\operatorname{tg} \delta_0} \quad (5-7)$$

характеризуют методические погрешности, возникающие из-за проведения расчетов по уравнению (5-5) вместо (5-6).

Суммарная методическая погрешность находилась в зависимости от толщины образца (рис. 5-5) при одновременном учете всех трех указанных выше источников погрешностей.

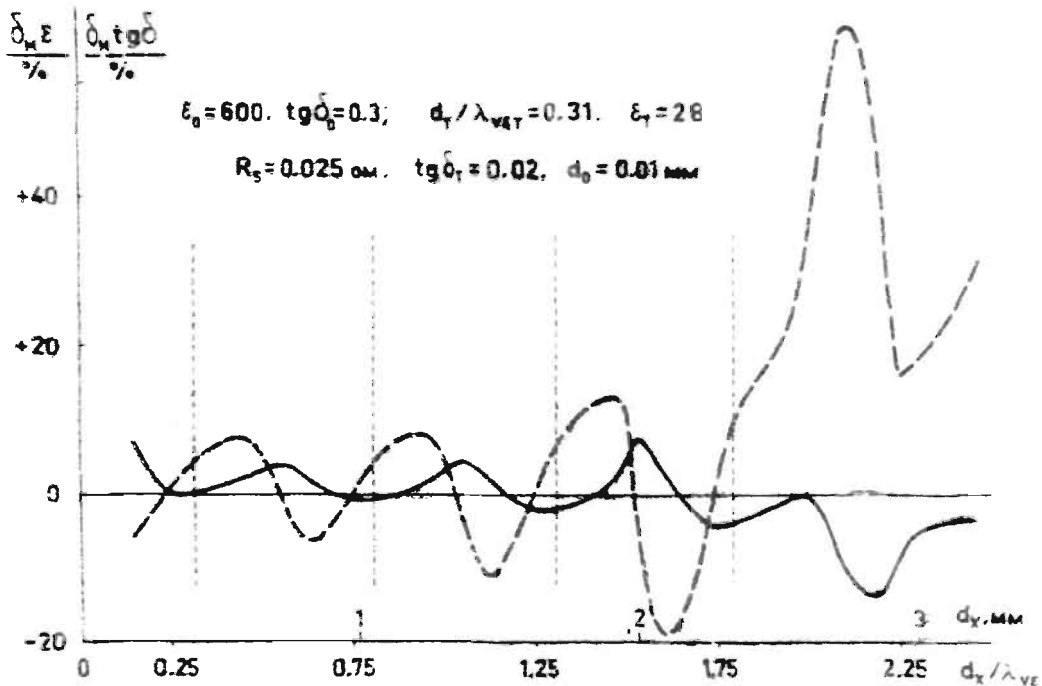


Рис. 5-5. Суммарная методическая погрешность из-за неучета конечного сопротивления КЭ, диэлектрических потерь в ДТ и наличия зазора между образцом и ДТ.

Экспериментальные погрешности

Используя часть составленной для расчетов методической погрешности программы ЭВМ, была впервые проведена также подробная оценка экспериментальных погрешностей метода.

Экспериментальное изучение волновой картины предполагалось проводимой измерительной линией (ИЛ) типа РІ-4 (ИВЛУ-І40) с погрешностью определения коэффициента стоячей волны (КСВН) $\pm 5\%$, фазового угла (χ_M) и длины волны в волноводе ($\lambda_{во}$) $\pm 0,1$ мм ($\Gamma = (КСВН-1)/(КСВН+1)$ и $\varphi = (4\pi/\lambda_{во})\chi_M - \pi$). Точность определения остальных величин: $\Delta d_x = \Delta d_T = \pm 0,02$ мм, $\delta \varepsilon_T = \pm 3\%$, $\Delta \lambda_{кр} = \pm 0,05$ мм.

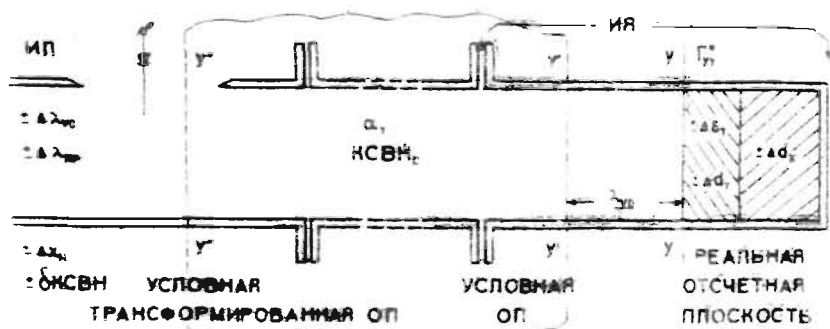


Рис. 5-6. Иллюстрация к рассмотрению экспериментальных погрешностей метода короткого замыкания с ДТ.

Суммарная экспериментальная погрешность находилась простым сложением абсолютных значений соответствующих частных погрешностей, рассчитываемых отдельно обычным методом субституции, причем характер источников частных погрешностей специально не анализировался (фактически

принимался постоянным систематическим, что, по-видимому, весьма близко к действительности). Поэтому приведенные численные оценки (рис. 5-7) носят предельный характер. В каждом частном случае из-за определенной взаимокompенсации различных частных погрешностей суммарная погрешность всегда меньше предельной.

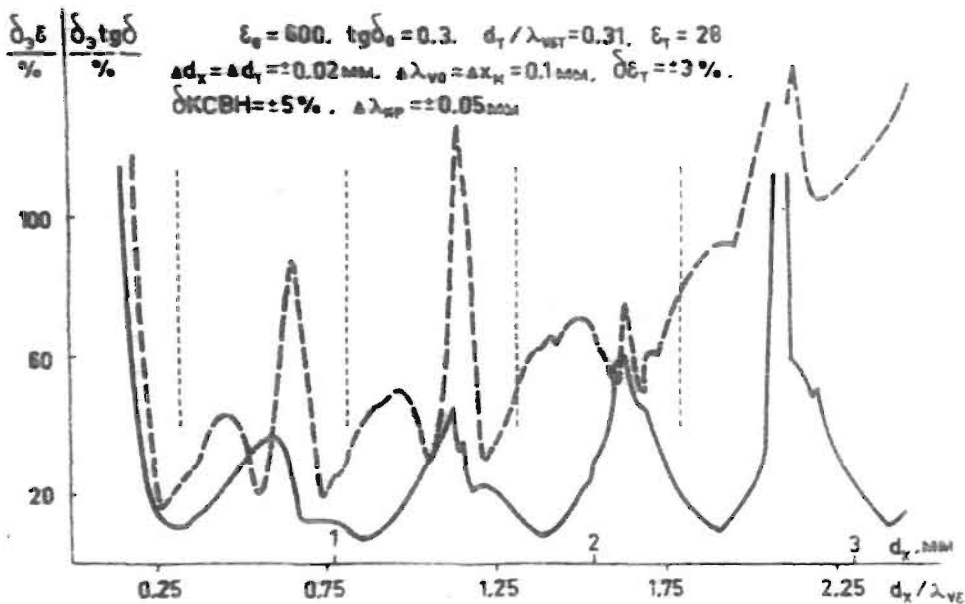


Рис. 5-7. Суммарная экспериментальная погрешность в зависимости от толщины образца BaTiO_3 при $+20^\circ\text{C}$.

Особое внимание при экспериментальном определении $\Gamma_{\text{УУ}}^*$ заслуживает необходимость учета трансформирующего действия реально всегда присутствующего слабо рассогласованного и слабо поглощающего участка тракта СВЧ, соединяющего ИЯ с ИЛ (рис. 5-6). Наличие последнего (содержащего хотя бы и только единственное соединение ИЛ и ИЯ) приводит к определенному искажению амплитудно-фазовых характеристик волно-

вой картины в ИЛ по сравнению с искомыми во входном воздушном тракте ИЯ. Возникающая экспериментальная погрешность определения $\Gamma_{уу}^*$ (КСВН, x_M) должна быть учтена введением соответствующих коррекций непосредственно измеряемых ИЛ величин.

В условиях малого собственного КСВН, Γ (слабое рассогласование) и малых активных потерь (слабое поглощение) соединительного тракта влияния последних на фазовые и амплитудные характеристики волновой картины в ИЛ могут быть рассмотрены отдельно. Для корректирования фазовых измерений следует пользоваться экспериментально определенной "S"-кривой соединительного тракта (метод Вайсфлюха /90/), а корректировка амплитудных измерений требует определения его затухания α_T /48, 91/. Необходимость корректирования фазовых измерений практически отпадает с применением высококачественных согласованных (пусть даже очень сложных) соединительных трактов (КСВН_c < 1,03). Затухание же всегда учитывается пересчетом модулей комплексного коэффициента отражения $\Gamma_{у'у'} = \exp(2\alpha_T) \cdot \Gamma_{уу}$ (рис.5-6).

В случае пренебрежения затуханием и интерференционными явлениями в соединительном тракте, а также при остаточном уровне рассогласования после проведения операций согласования, наибольшая погрешность обычно вносится тогда, когда положение реальной отсчетной плоскости в ИЯ совпадает с входной плоскостью тракта как реактивного линейного трансформатора сопротивления (ЛТ). Эта

ситуация была численно оценена при следующих реальных характеристиках соединительного тракта: затухание $\alpha_{\gamma} = \alpha_{\nu_0} \cdot L = 0,00046 \cdot 5 \lambda_{\nu_0} = 0,01$; собственный КСВН_c = 1,05.

На рис. 5-8 и 5-9 приведены соответствующие частные погрешности при отдельном рассмотрении влияния $\alpha_{\gamma} \neq 0$ и КСВН_c $\neq 1$.

Резюмируя полученные результаты, можно отметить следующее.

Метод КЗ с ДГ является сложным методом определения ξ и $\operatorname{tg} \delta$ СВЧ в диапазоне СВЧ и обычно не обеспечивает необходимую для тонких исследований точность получаемых результатов. Имея ввиду также сложность его корректного применения, метод нельзя рекомендовать для широкого применения. Он может быть применен в исключительных случаях при тщательном проведении измерений и обработки результатов высококвалифицированным экспериментатором.

Анализ метода КЗ с ДГ показывает, что существующий сильный разброс полученных этим методом результатов можно в значительной степени объяснить действием переменных систематических суммарных экспериментальных и методических погрешностей. Вследствие различия в толщинах исследуемых образцов, на результаты одних и тех же объектов у разных авторов оказывает влияние различные по величине систематические погрешности как экспериментального, так методического характера. При этом вполне возможно появление различных весьма больших суммарных сдвигов, что и может привести к наблюдаемому расхождению результатов.

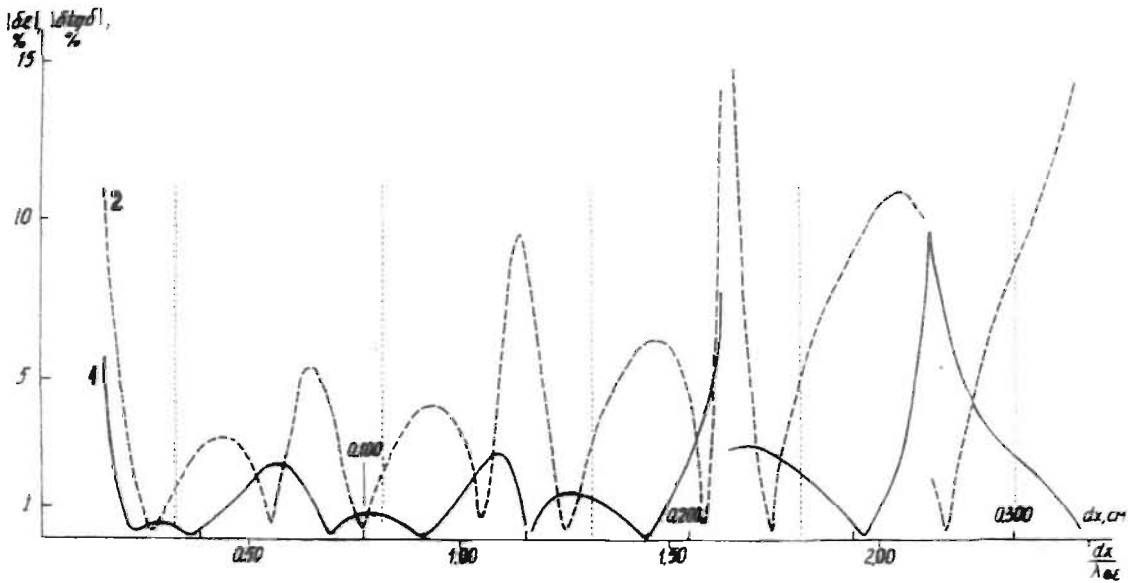


Рис. 5-8 Частная экспериментальная погрешность из-за неучета слабого рассогласования соединительного тракта СВЧ (режим линейного трансформатора, $K_{СВН_c} = 1,05$; 1 - $\delta\epsilon$, 2 - $\delta tg\delta$).

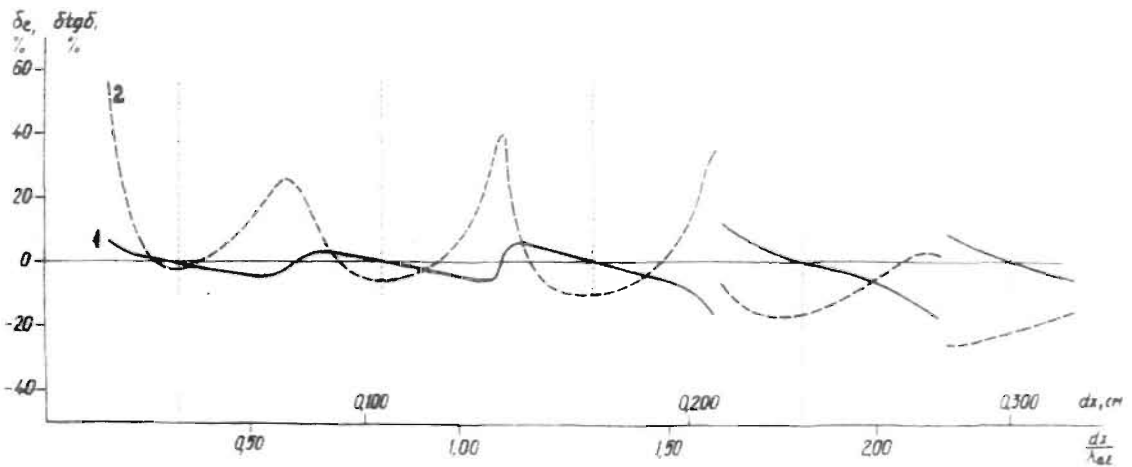


Рис.5-9 Частная экспериментальная погрешность в случае неучета слабого затухания соединительного тракта СВЧ (измерения на расстоянии $L = 5 \lambda_{\nu_0}$ при $\alpha_{\nu_0} = 0,4$ дБ/м; 1 - $\delta\epsilon$, 2 - $\delta tg\delta$).

Рассматривая квазипериодические зависимости погрешностей от геометрической и электрической (d_x/λ_{VE}) толщины образца, можно сделать следующие выводы.

В о - п е р в ы х , толщины образца, при которых имеет место минимальные экспериментальные погрешности определения ϵ , не соответствуют тем, при которых минимальны погрешности определения $tg\delta$. Примерно оптимальными толщинами определения ϵ являются толщины, обеспечивающие при данном ДТ минимальные значения Γ_{yy} (рис. 5-4, 5-7; на последнем рисунке и далее расположение минимумов Γ_{yy} отмечены пунктирными линиями). При этом доминирующими частными погрешностями являются погрешности определения толщины образца и комплексного коэффициента отражения. В случае же определения $tg\delta$ оптимальные толщины примерно кратны нечетному числу четверти длины волны в образце ($4d_x/\lambda_{VE} = m = 1, 3, 5, \dots$). В этом случае наибольший частный вклад обеспечивает погрешность измерения фазы Y_{yy} (фазового угла χ_M).

В о - в т о р ы х , методические погрешности из-за неучета конечного сопротивления КЗ, электрических потерь в ДТ и зазора между образцом и ДТ минимальны при небольшой толщине образца $d_x = m\lambda_{VE}/4$ ($m = 1, 3$), т. е. совпадает с условием оптимального определения $tg\delta$ с точки зрения минимальных экспериментальных погрешностей.

Н а к о н е ц , оптимальная реализация метода КЗ с ДТ, по-видимому, соответствует случаю совпадения условий минимальных погрешностей определения ϵ и $tg\delta$. Последнее

будет иметь место при толщинах ДТ $d_T = M \lambda_{\text{вс}} / 4$ ($M = 0, 1, 3, 5, 7, \dots$), ибо тогда минимумы зависимости Γ_{yy} будут соответствовать толщинам образца $d_x = m \lambda_{\text{вс}} / 4$ ($m = 1, 3, 5, 7, \dots$). Следовательно, проводя измерения методом КЗ с ДТ наиболее оптимальным является применение т. ч. четвертьволновых ДТ и проведение измерений в условиях параллельного резонанса КЗ отрезка линии передачи - исследуемого образца (условие резонанса $d_x = m \lambda_{\text{вс}} / 4 = m \lambda_0 / 4 \sqrt{\epsilon}$). Особый интерес представляет случай $M = 0$, т. е. отсутствия диэлектрического трансформатора вообще.

Б. Метод резонанса короткозамкнутого отрезка передающей линии (РОПЛ - К)

Метод РОПЛ-К представляет собой логическое развитие общего метода КЗ. Следовательно, конструкция ИЯ не меняется, а математический алгоритм метода и соответствующий анализ его полноты может быть развит на базе основных уравнений общего метода КЗ с ДТ в предположении отсутствия ДТ и выполнения условия $d_x = m \lambda_{\text{вс}} / 4$ для толщины образца.

Общие представления и введение в теорию метода следует из рассмотрения зависимости комплексного коэффициента отражения Γ_{xx}^* от электрической (также и геометрической) толщины образца $l_3 = d_x / \lambda_{\text{вс}}$ (рис. 5-10, 5-11). Соответствующий расчет проведен согласно максимально упрощенному уравнению (5-6), который при этом имеет следующий вид:

$$\frac{1 + \Gamma_{\text{xx}}^*}{1 - \Gamma_{\text{xx}}^*} = \frac{i \beta_{\text{вс}} \text{th} \gamma_{\text{вс}}^* d_x}{\gamma_{\text{вс}}^*} \quad (5-8)$$

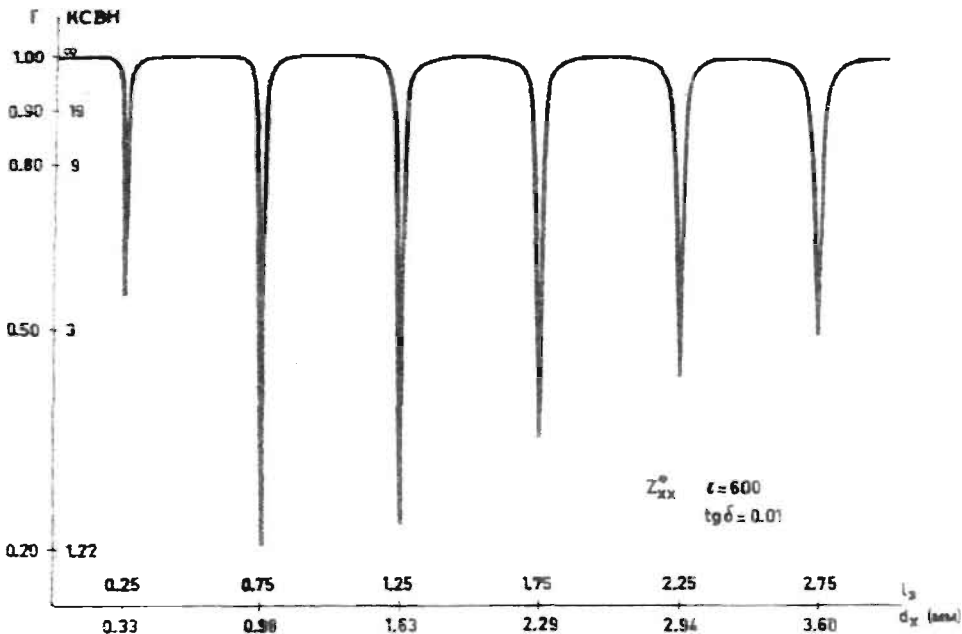


Рис. 5-10 Зависимость модуля комплексного коэффициента отражения $\Gamma_{\text{КСВН}}$ от электрической толщины образца ($l_3 = d_x / \lambda_{\text{вс}}$).

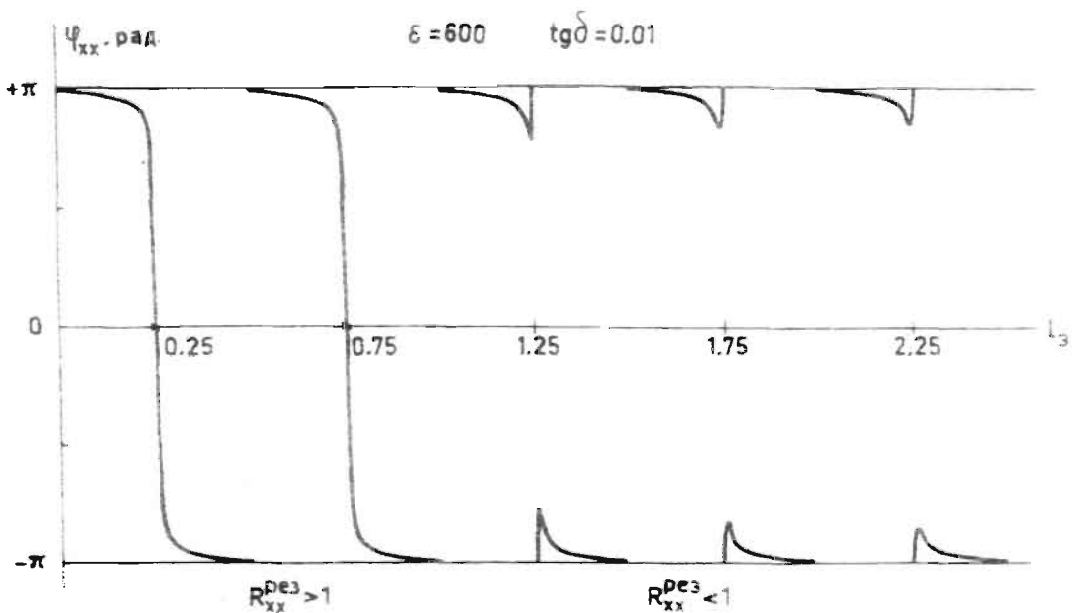


Рис. 5-11 Зависимость фазы комплексного коэффициента отражения $\varphi_{\Gamma_{\text{КСВН}}}$ от электрической толщины образца.

В приведенных зависимостях отчетливо выражаются особенности поведения характеристик отражения волн исследуемым образцом в области выполнения условия $l_3 = m/4$ ($m = 1, 3, 5, \dots$): наличие минимума модуля и прохождение значений 0 или $\pm \pi$ фазы комплексного коэффициента отражения. Это типичные явления, характеризующие резонансное состояние СВЧ резонаторов, вследствие чего и говорят о резонансе короткозамкнутого отрезка передающей линии.

Параметр, по которому следует дать четкое определение резонансного состояния, должен быть точно и удобно экспериментально определяемым. В случае диэлектрических измерений таким является модуль комплексного коэффициента отражения Γ_{xx} и состояние параллельного резонанса КЗ отрезка передающей линии определяется как состояние, характеризующиеся минимумом в зависимости модуля комплексного коэффициента отражения от электрической длины рассматриваемого отрезка:

$$\Gamma_{xx}^{рез} = \Gamma_{xx}^M(l_3) \quad (5-9)$$

Кроме основного резонансного соотношения (5-9), определяющего резонансное состояние, следует указать еще два очень важных дополнительных резонансных соотношения (рис. 5-10, II):

$$l_3^{рез} = m/4 \quad (5-10)$$

$$\varphi_{xx}^{рез} = \begin{cases} 0 \\ \pm \pi \end{cases} \quad (5-11)$$

Дополнительные резонансные соотношения (5-10) и (5-11), строго говоря, являются приближенными. Однако, как это будет показано ниже, эти приближения характеризуются высокой точностью и возникающая при этом методическая погрешность практически ничтожна. Поэтому они могут быть вполне обоснованно использованы для установления основных уравнений метода РОПД-К.

Первое основное уравнение следует непосредственно из соотношения (5-10) с учетом того, что $l_{\text{Э}}^{\text{рез}} = d_{\text{X}}^{\text{рез}} / \lambda_{\text{VE}} = d_{\text{X}}^{\text{рез}} \beta_{\text{VE}} / 2\pi$:

$$\beta_{\text{VE}} = \frac{\pi m}{2d_{\text{X}}^{\text{рез}}} \quad (5-12)$$

Второе основное уравнение метода получается из уравнения (5-8) с учетом соотношений (5-10) и (5-11):

$$\frac{(1 - \Gamma_{\text{XX}}^{\text{M}})^2}{1 \pm 2\Gamma_{\text{XX}}^{\text{M}} + (\Gamma_{\text{XX}}^{\text{M}})^2} = \frac{\beta_{\text{V0}} \beta_{\text{VE}} \text{cth} \alpha_{\text{VE}} d_{\text{X}}^{\text{рез}}}{\alpha_{\text{VE}}^2 + \beta_{\text{VE}}^2} \quad (5-13)$$

Неоднозначность знака в знаменателе левой части уравнения (5-13) устраняется определением характера поведения фазы φ_{XX} в конкретном резонансном состоянии. Имеем знак "-", если поведение фазы типа показанной на рис. 5-11 при $L_{\text{Э}} = 0,25$ и $0,75$. В остальных случаях имеем знак "+". Если уже достаточно точно известны измеряемые значения ε и $\text{tg} \delta$ т. е. α_{VE} и β_{VE} , тогда будем иметь знак "-", если правая часть уравнения (5-13) больше единицы. Если она меньше единицы, будем иметь знак "+".

Определяя экспериментально значения величин m , $d_x^{рез}$, $\lambda_{\nu 0}$ и $\Gamma_{\chi \chi}^M$, имеем систему двух основных уравнений метода РОПД-К с двумя неизвестными $\alpha_{\nu \epsilon}$ и $\beta_{\nu \epsilon}$. Решением этой системы находятся $\alpha_{\nu \epsilon}$ и $\beta_{\nu \epsilon}$, а далее согласно общему соотношению (5-3) при знании также λ_0 и $\lambda_{кр}$ определяются ϵ' , ϵ'' и $tg \delta$.

Экспериментальная установка для проведения измерений методом РОПД-К в общем случае строится согласно блок-схеме, приведенной на рис. 5-12.

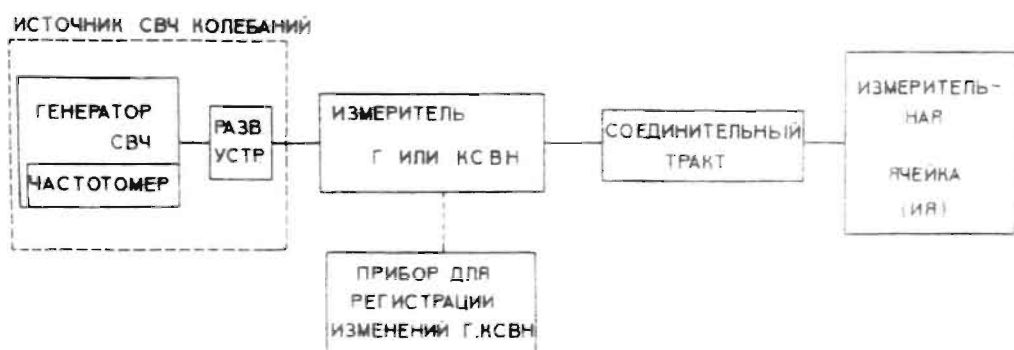


Рис. 5-12 Общая блок-схема экспериментальной реализации метода резонанса КЗ отрезка передающей линии.

Из общего рассмотрения следует, что резонансные состояния реализуются соответствующим подбором электрической толщины образца l_3 , для которой согласно ее определению имеет место выражение:

$$l_3 = d_x / \lambda_{\nu \epsilon} \approx d_x \sqrt{\epsilon} / \lambda_0 \quad (5-14)$$

Из соотношения (5-14) видно, что резонансные состояния могут быть осуществлены соответствующим изменением либо d_x (способ сошлифования образца), либо λ_0 (способ

свищирования частоты генератора), либо ε (способ подбора диэлектрической проницаемости).

Автором предлагается следующий комбинированный способ дискретного перестраивания частоты, предназначенный для исследования температурной зависимости ε СЭ. (Согласно этому способу, в случае отсутствия дисперсии ε в используемом диапазоне перестраивания частот обычно удастся определить $\varepsilon(T)$ в широком интервале температур, проводя соответствующие измерения в течении всего лишь одного цикла нагревания - охлаждения образца. Примененке его особенно эффективно в случае изучения $\varepsilon(T)$ в неполярной фазе СЭ, позволяющее значительно ускорить весьма трудоемкий процесс измерений при пользовании только способа подбора ε .)

Используется генератор СВЧ с максимально широкой полосой перестраивания частоты (вручную или автоматически), а исследуемый образец изготавливается максимально возможной толщины (с учетом конкретных значений $tg\delta$). После настройки генератора на максимальную частоту и нагревания образца до температуры, с которой в режиме охлаждения будут начаты измерения, переходят от режима нагревания в режим охлаждения и регистрируются резонансные состояния с минимальным для конкретных условий значением параметра " m ". Далее производится дискретное перестраивание частоты генератора в сторону меньших частот (примерно 150 - 200 МГц при скорости охлаждения $1 - 2^\circ$ в минуту) и через некоторое время вновь регистрируется резонансное состояние с тем

же значением параметра " m ". Такие циклы "измерение-перестраивание" продолжают по достижению нижней границы частотного диапазона данного генератора СВЧ. Тогда производится перестраивание его опять на максимальную частоту и снова продолжают соответствующие циклы "измерение-перестраивание", но уже для резонансного состояния, соответствующего следующему значению " \tilde{m} ", где $\tilde{m} = m + 2$. Суть восстановления резонансных состояний с фиксированным значением параметра " m " поясняется соотношением определения $\mathcal{L}_{\text{рез}}$ (см. (5-14)).

Уместно указать, что изложенный способ измерения в общем случае вовсе не требует применения дорогостоящих свчгенераторов СВЧ, а может быть успешно реализован также в случаях применения обычных стандартных генераторов, обеспечивающих ручную электрическую и механическую перестройку соответствующих генераторных ламп (обычно клистронов).

Для успешного проведения измерений изложенным выше способом очень желательно до начала непосредственных измерений провести соответствующее прогнозирование /48/. С учетом частотного диапазона генератора и толщины образца производится расчет допустимых измерению в данной конкретной ситуации значений \mathcal{E} (рис. 5-13).

Благодаря высокой производительности исследований даже в условиях использования недорогой общедоступной аппаратуры, способ следует рекомендовать для широкого применения.

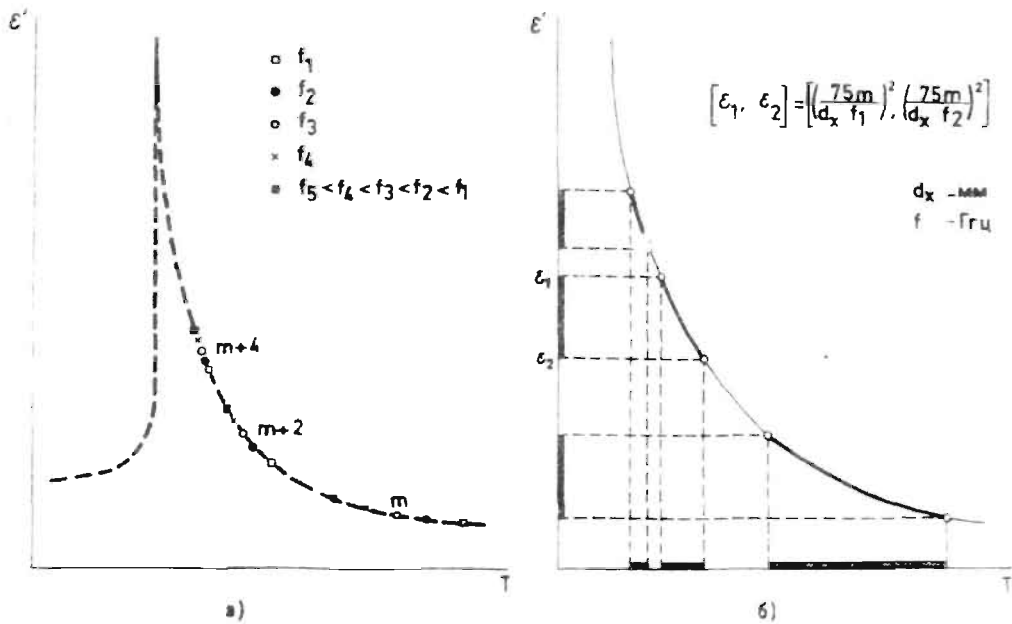


Рис. 5-13 Иллюстрация к комбинированному способу дискретного перестраивания частоты для исследования $\mathcal{E}(T)$ с

Методические погрешности

Рассмотрение методических погрешностей метода РОЩ-К весьма аналогично уже проведенному выше для общего метода КЗ с ДТ. Поскольку отсутствует ДТ, теперь не имеем связанные с ним погрешности. Остаются в силе способы исключения и оценки ничтожного влияния соответствующих остальных уже рассмотренных выше реальностей ИЯ. Единственными подлежащими специальному изучению являются методические погрешности из-за неучета конечного сопротивления КЗ и из-за приближенности дополнительных резонансных соотношений (5-10, 11) (т. е. подмены уравнения (5-8) парой уравнений (5-12, 13)).

Используя наиболее полное математическое описание реальной ИЯ (5-6), которое в случае $d_T = 0$ и $\gamma_{vo}^* = i\beta_{vo}$ представляется в виде

$$\frac{1 + \Gamma_{xx}^*}{1 - \Gamma_{xx}^*} = \frac{\frac{R_s \beta_{vo} \lambda_0}{240 \pi^2} (1+i) + \frac{i \beta_{vo} \text{th} \gamma_{ve}^* d_x}{\gamma_{ve}^*}}{1 + \frac{R_s \lambda_0}{240 \pi^2} (1-i) \gamma_{ve}^* \text{th} \gamma_{ve}^* d_x} \quad (5-15)$$

была проведена соответствующая оценка указанных двух источников методической погрешности метода РОПЛ-К.

Исходя из принятых значений ϵ_0 и $\text{tg} \delta_0$ исследуемого образца, согласно уравнению (5-15) путем определенных вариаций значения электрической толщины его находились зависимости $\Gamma_{xx}^*(l_2)$ в области резонансных состояний в разными значениями параметра "m". Фиксировались значения $\Gamma_{xx}^{\text{рез}} = \Gamma_{xx}^m(l_2)$ для соответствующих резонансных состояний и, решая основные уравнения метода (5-12, 13), определялись значения α_{ve} , β_{ve} и далее ϵ и $\text{tg} \delta$. Аналогично (5-7) находились соответствующие значения методических погрешностей, возникающих из-за пользования приближенных уравнений (5-12, 13) вместо более полного уравнения (5-15). Полученные результаты одновременно совокупного расчета этих погрешностей приведены на рис. 5-14 и 5-15.

Для наглядной демонстрации высокой точности приближенных дополнительных резонансных соотношений (5-10, II) как в условиях идеализированной ИЯ (уравнение (5-8)),

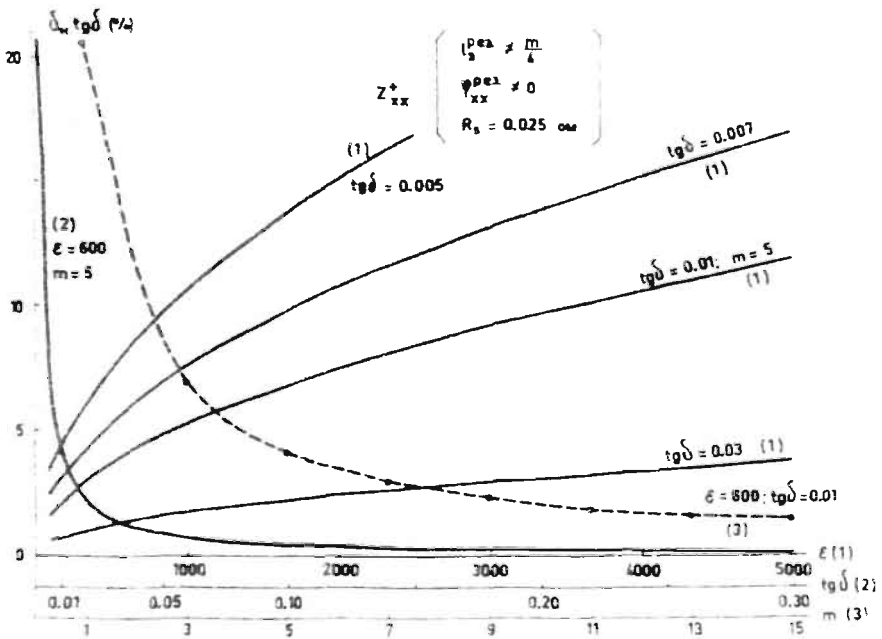
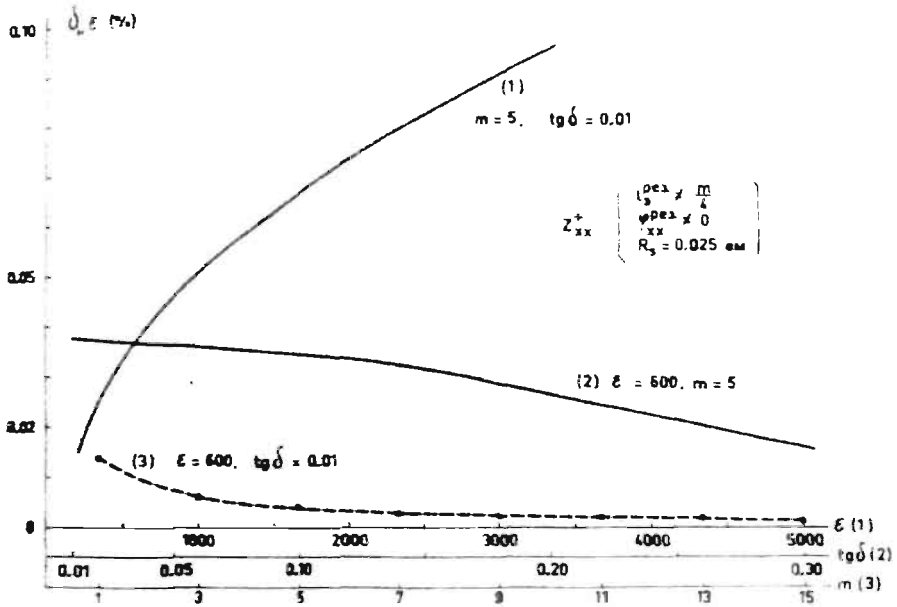


Рис. 5-14, 15 Методические погрешности из-за неучета конечного сопротивления КЗ и приближенности дополнительных резонансных соотношений (5-10, II) при различных сочетаниях значений ϵ , $\text{tg} \delta$ и m .

так и в случае учета конечного сопротивления КЗ (уравнение (5-15)), на рис. 5-16 приведены зависимости Γ_{xx} и φ_{xx} в области основного резонанса ($m = 1$).

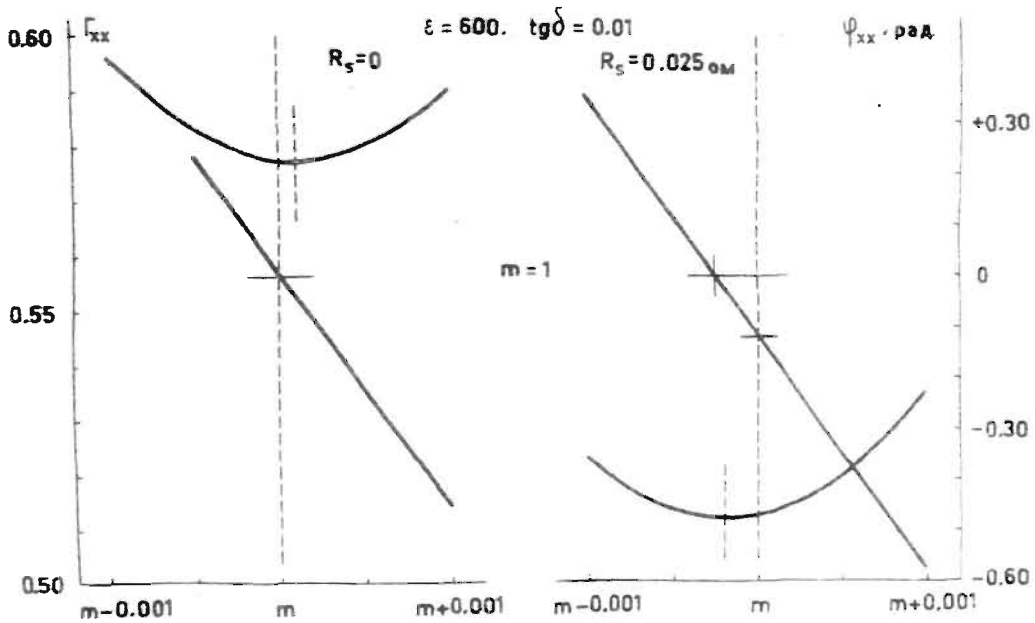


Рис. 5-16 Зависимость модуля Γ_{xx} и фазы φ_{xx} комплексного коэффициента отражения от электрической толщины в области основного параллельного резонанса.

Экспериментальные погрешности

Экспериментальные погрешности определения ε' , ε'' и $\text{tg}\delta$ зависят от погрешностей определения α_{ve} и β_{ve} , которые в свою очередь предопределяются погрешностями непосредственно измеряемых значений $\Gamma_{xx}^{\text{рез}}$, $d_x^{\text{рез}}$, $f^{\text{рез}}$ или $\lambda_0^{\text{рез}}$, $\lambda_{кр}$. Определение значений d_x , f , $\lambda_{кр}$ и их погрешностей элементарно и не требует специального рассмотрения. Важным является изучение точности определения $\Gamma_{xx}^{\text{рез}}$. В этой связи оказыва-

ется более удобно и наглядно анализировать точность нахождения величины, представляющей собой левую часть уравнения (5-13), а не $\Gamma_{XX}^{\text{рез}}$ в отдельности. Обозначая ее $R_{XX}^{\text{рез}}$ (она является активным резонансным сопротивлением соответствующего СВЧ резонатора), соответствующая относительная экспериментальная погрешность $\delta R_{XX}^{\text{рез}}$ находит очень простое выражение через относительную погрешность измерения значения $K_{\text{СВН}}^{\text{рез}}$ и более сложное - через $\delta \Gamma_{XX}^{\text{рез}}$:

$$\delta R_{XX}^{\text{рез}} = \delta K_{\text{СВН}}^{\text{рез}} = \frac{2 \Gamma_{XX}^{\text{рез}}}{1 - (\Gamma_{XX}^{\text{рез}})^2} \quad (5-16)$$

На рис. 5-17 приведены оценки погрешности определения $R_{XX}^{\text{рез}}$ в случае измерений рефлектометрами серии P2-3, ... P2-6, автоматическим рефлектометром типа P2-27Б и ИЛ.

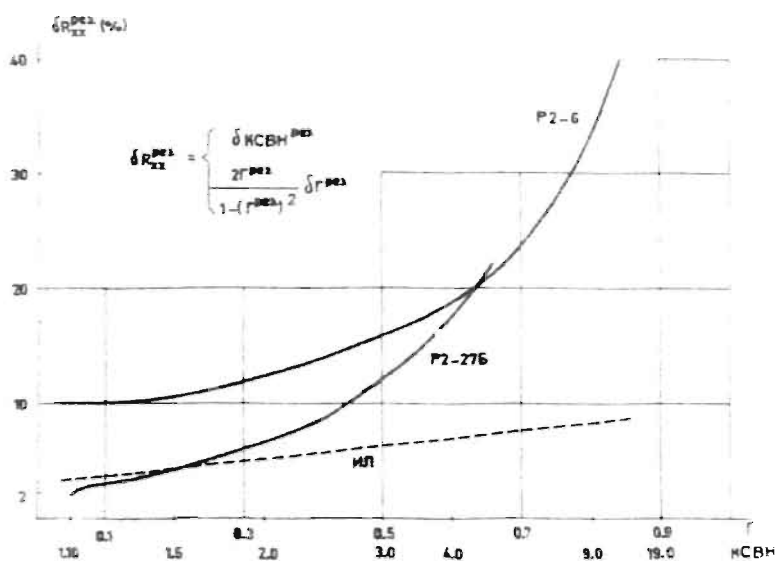


Рис. 5-17 Погрешность определения левой части уравнения 5-13 в зависимости от прибора, измеряющего $\Gamma_{XX}^{\text{рез}}$ ($K_{\text{СВН}}^{\text{рез}}$).

Экспериментальная погрешность определения ϵ практически целиком определяется точностью измерения толщины образца, а точность нахождения $tg\delta$ - погрешностью измерения $\Gamma_{XX}^{рез}$ (КСВН^{рез}). В целях увеличения точности определения $tg\delta$ следует пользоваться резонансными состояниями, обеспечивающими минимальные значения $\Gamma_{XX}^{рез}$ (КСВН^{рез}).

Наконец, как и в общем случае метода КЗ с ДТ, очень важно учесть трансформирующее действие соединительного тракта. Последнее может привести к неверному индицированию резонансов и внести значительную погрешность в определении $\Gamma_{XX}^{рез}$. Поскольку фазовые измерения не проводятся, отпадает возможность введения соответствующих коррекций методом "S" - кривой. Поэтому соответствующие интерференционные погрешности должны быть сведены до минимума путем применения высококачественно согласованных соединительных трактов. Затухание же учитывается соответствующим пересчетом измеренного значения $\Gamma_{XX}^{рез}$ (см. выше).

На основе проведенного анализа методических и экспериментальных погрешностей метода РОПД-К можно заключить следующее. В о - п е р в ы х, метод в целом является нормально сбалансированным (доминируют экспериментальные погрешности). В о - в т о р ы х, для увеличения точности определения ϵ и $tg\delta$ необходимо применение высококачественно согласованных соединительных трактов СВЧ и проведение измерений в резонансных состояниях с малыми значениями $\Gamma_{XX}^{рез}$.

При фиксированных значениях ε и m всегда имеем предельные значения $\text{tg}\delta$, при которых уже становятся неиндуцируемыми данные резонансные состояния (с ростом значений $\text{tg}\delta$ зависимость $\Gamma_{\text{ХХ}}(l_p)$ сглаживается). Знание этих значений $\text{tg}\delta_{\text{пр}}$ особо важно при проведении операций прогнозирования, ибо позволяет ответить на вопрос возможности измерения вообще. В этой связи был проведен соответствующий расчет предельных значений $\text{tg}\delta$, результаты которого приведены на рис. 5-18.

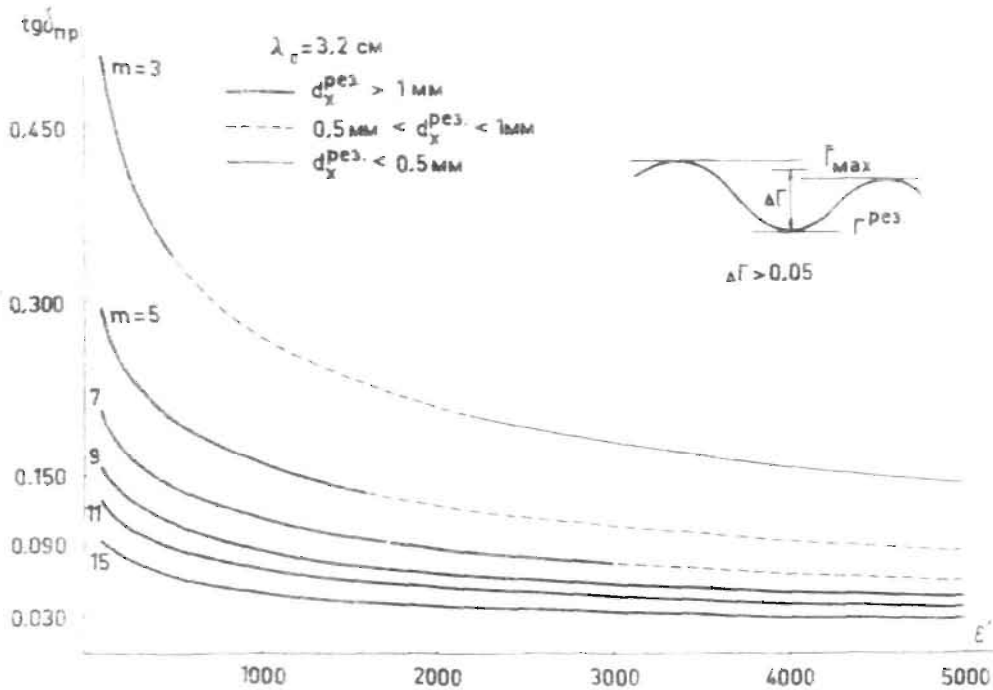


Рис. 5-18 Предельные значения $\text{tg}\delta$, которыми ограничиваются возможности применения метода РОПШ-К.

При расчетах был использован следующий критерий определения предельно разрешаемого, т. е. индуцируемого резонанса: резонанс считался наблюдаемым, если $\Delta\Gamma = \bar{\Gamma}_{\text{ХХ}}$ -

- $\Gamma_{xx}^{рез} \geq 0,05$, где $\bar{\Gamma}_{xx}$ - среднее значение двух соседних максимальных значений Γ (количественная оценка (0,05) примерно соответствует абсолютной погрешности определения больших значений Γ_{xx} рефлектометрическими схемами измерения. Расчет проведен с использованием численных данных для 3-см диапазона в случае волновода размерами 23x10 мм, однако, поскольку оценка производится на базе модуля комплексного коэффициента отражения, то полученные результаты могут быть распространены также на все другие типы ИЯ и вне связи с диапазоном частот проведения измерений.

Наконец, приводим результаты оценки точности употребления приближенных расчетных формул ε и $tg\delta$ метода /48/:

$$\varepsilon_{\approx} = \left(\frac{m \lambda_0}{4d_x} \right)^2 \quad (5-17)$$

$$tg\delta \approx = \frac{2}{\pi m} \ln \left[\frac{m \lambda_{v0} R_{xx}^{рез} + 4d_x^{рез}}{m \lambda_{v0} R_{xx}^{рез} - 4d_x^{рез}} \right] \quad (5-18)$$

Формулы (5-17, 18), обладающие в случае больших значений ε и малых $tg\delta$ весьма высокой точностью по сравнению с общими соотношениями (5-3), гораздо более удобные последних и широко употребляются на практике. Корректность этой подмены характеризуют данные, приведенные на рис. 5-19, 20.

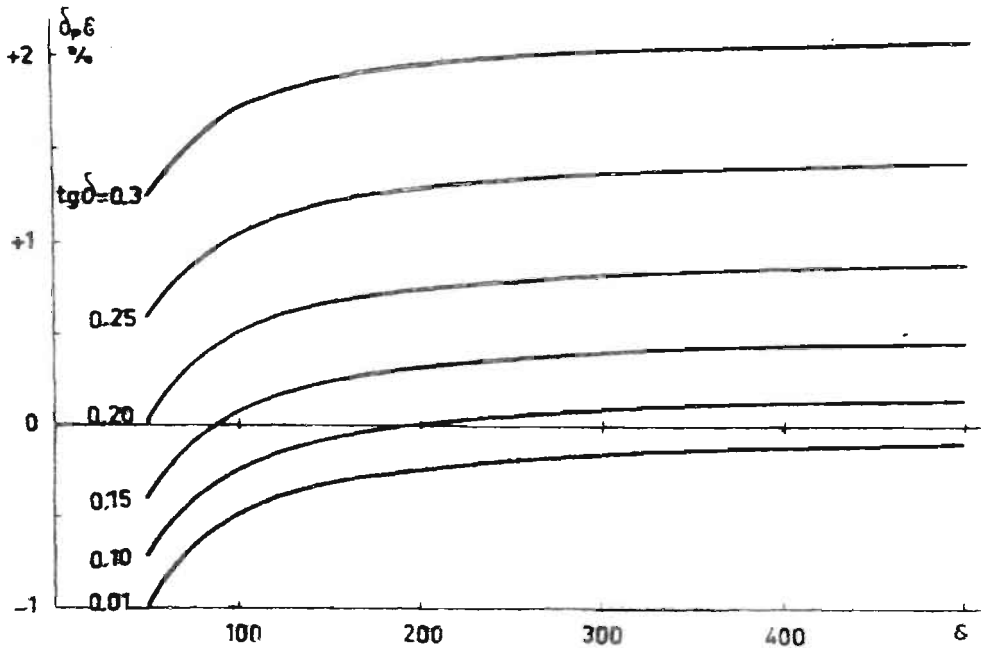


Рис. 5-19 Погрешность расчета ϵ по формуле (5-17) вместо (5-3) в зависимости от значений ϵ и $\text{tg}\delta$.

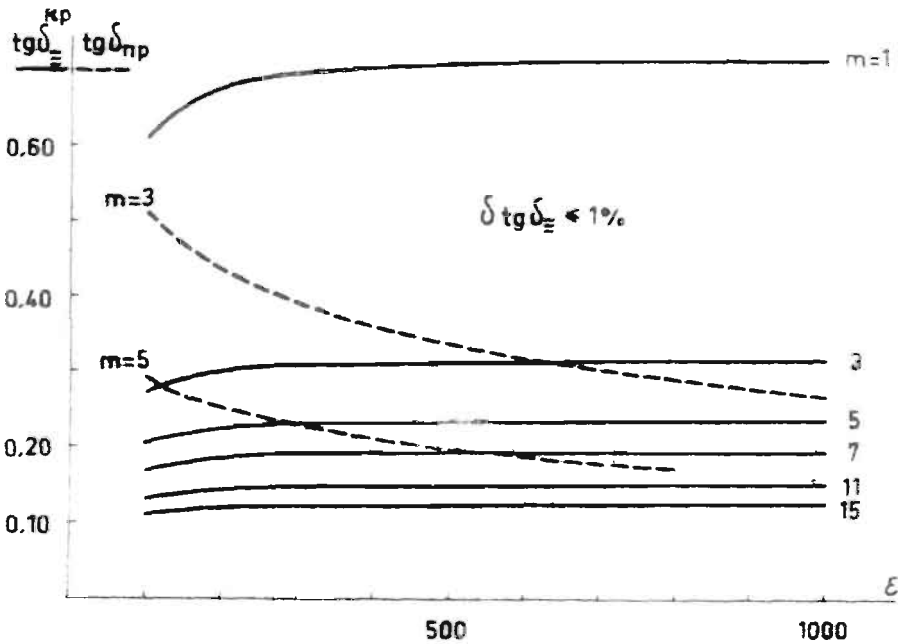


Рис. 5-20 Критические значения $\text{tg}\delta$, ниже которых точность расчета по формуле (5-18) вместо (5-3) не хуже 1%.

Резюмируя рассмотрение СВЧ метода КЗ и его резонансной модификации для определения $\varepsilon(T)$ СЭ, можно заключить, что при значительной сложности общего метода КЗ с ДТ соответствующая его резонансная модификация (метод РОПЛ-К) является достаточно простой, удобной и, самое главное, точной и надежной методикой исследования $\varepsilon(T)$ в неполярной фазе СЭ. Обеспечивая точность определения ε лучше 1% и достаточно быстрого проведения соответствующих экспериментальных измерений, метод РОПЛ-К следует быть рекомендован для широкого применения в исследованиях $\varepsilon(T)$ в неполярной фазе СЭ.

§6. Техника обработки результатов непосредственных экспериментальных измерений

Следуя общей принятой рабочей концепции рассмотрения обобщенного закона КВ в неполярной фазе СЭ и отклонение от него в области СЭФП, задачей первостепенной важности является четкое различие этих температурных областей. Проверка выполнения обобщенного закона КВ и определение значений соответствующих его параметров базировано на анализ возможности аппроксимации измеренной в неполярной фазе СЭ зависимости $\varepsilon(T)$ математическим выражением

$\varepsilon(T) = \varepsilon_L + C_w(T - T_0)^{-1}$, а изучение поведения $\varepsilon^{-1}(T)$ в области СЭФП - на проверку возможности аппроксимации выражением типа $\varepsilon^{-1}(T) = A + B(T - T_M)^2$.

В настоящее время известны и применяются несколько способов обработки экспериментальных данных измерения $\varepsilon(T)$

в неполярной фазе. Это графический способ последовательных приближений и способы численной аппроксимации (методом наименьших квадратов /13/ и статистический метод аппроксимации, примененный в настоящей работе).

Суть графического способа последовательных приближений заключается в "выпрямлении" - линеаризации графиков функций $\varepsilon[(T - T_0)^{-1}] = \varepsilon_L + C_w (T - T_0)^{-1}$ или $[\varepsilon(T) - \varepsilon_L]^{-1} = C_w^{-1}(T - T_0)$ путем подбора оптимальных значений параметра T_0 или ε_L соответственно. По результатам проведения этой операции обработки данных можно установить следующее: 1) возможность приведения указанных зависимостей к линейному виду свидетельствует о выполнении обобщенного закона КВ в соответствующем диапазоне температур (естественно, в пределах точности проведенной линеаризации); 2) окончательные "подгоночные" значения параметров T_0 или ε_L определяют значения соответствующих параметров этого закона, а значения остальных легко находятся по построенным графикам - как отрезок, отсеченный на вертикальной оси координат (ε_L) и тангенс угла наклона прямой к горизонтальной оси (C_w) в первом случае; как отрезок, отсеченный на горизонтальной оси координат (T_0) и котангенс угла наклона к этой же оси (C_w) во втором случае. Очевидно, что в случае включения анализируемым участком зависимости $\varepsilon(T)$ области размытого ФП, указанные графики не удастся выпрямить, даже если в неполярной фазе действительно выполняется обобщенный закон КВ. Поэтому реально на практике всегда достигается лишь оптимальная их линеаризация в максималь-

но возможно широком интервале температур, заведомо соответствующим неполярной фазе СЭ. Температуру наступления отклонения от линейности соответствующих графиков при приближении к СЭФП логично рассматривать в качестве границы неполярной фазы - области размытого СЭФП (см. §1).

Более эффективными являются различные методы численной аппроксимации, позволяющие широко применить технику ЭВМ и таким образом существенно снизить трудоемкость обработки результатов непосредственных измерений. Из-за отсутствия в математическом обеспечении используемых в работе ЭВМ программы для реализации метода наименьших квадратов в случае нелинейной зависимости типа выражения обобщенного закона КВ, был применен следующий статистический метод обработки данных. Суть метода состоит в определении значений параметров ϵ_L , C_w , T_0 путем решения систем трех уравнений типа $\epsilon(T) = \epsilon_L + C_w(T - T_0)^{-1}$, составляемых на основе экспериментальных данных зависимости $\epsilon(T)$ и в предположении выполнения обобщенного закона КВ. Применение ЭВМ позволяет перебрать достаточно большое число систем уравнений с последующим усреднением соответственно совокупностей значений ϵ_L , C_w , T_0 . При этом целесообразно использовать не непосредственно экспериментальные данные соответствующих точек, а данные из графически сглаженной экспериментальной кривой $\epsilon^{-1}(T)$, что значительно упрощает математическую обработку.

Вся подлежащая аппроксимации аналитическим выражением обобщенного закона КВ область зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ делилась на

три равных участка. В каждом из них по сглаженной кривой бралось пять точек и на ЭВМ решались соответствующие системы уравнений с перебором всех комбинаций точек, при чем каждая тройка точек всегда охватывала все три участка (точки в интервале аппроксимации распределялись равномерно, всего решались 125 систем уравнений). Последующее усреднение и определение среднего квадратичного отклонения от средних значений дает искомые значения параметров ϵ_L , C_w , T_0 и позволяет провести оценку качества аппроксимации данного участка экспериментальной зависимости $\epsilon(T)$, т. е. дает возможность судить о степени выполнения обобщенного закона КВ. (О качестве аппроксимации можно убедиться также путем построения согласно определенным значениям параметров аппроксимирующей зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ и непосредственного сравнения ее с экспериментальной зависимостью). Исключение из обработки данных участка $\epsilon(T)$ в области размытого СЭФП проводилось постепенным отбрасыванием экспериментальных точек в низкотемпературной части измеренной зависимости $\epsilon(T)$, добываясь при этом наилучшей аппроксимации (судя по среднеквадратичным отклонениям рассчитанных параметров от их средних значений) в наиболее широком интервале высокотемпературной части этой зависимости. Усредненные значения параметров ϵ_L , C_w , T_0 , при которых достигалась эта оптимальная аппроксимация, рассматривались в качестве значений параметров обобщенного закона КВ.

Проверка возможности аппроксимации зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$ в области СЭП выражением типа $\varepsilon^{-1}(T) = A + B(T - T_M)^2$ осуществлялась графически. Соответствие аппроксимирующего выражения экспериментальной зависимости подтверждается линейностью графика функции $\varepsilon^{-1}[(T - T_M)^2]$.

В заключении рассмотрения проблем обработки результатов непосредственных экспериментальных измерений укажем, что в случае изучения поликристаллических СЭ необходимо ввести коррекцию определенных значений $\tilde{\varepsilon}_L$ и \tilde{C}_w на пористость. Последняя вводилась согласно /121/:

$$\varepsilon_L = \tilde{\varepsilon}_L (1 - 1,5 P_p)^{-1} \quad C_w = \tilde{C}_w (1 - 1,5 P_p)^{-1} \quad (6-I)$$

где P_p - величина пористости, ε_L , C_w - скорректированные значения параметров обобщенного закона КВ.

ГЛАВА III ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ
ПЕРОВСКИТОВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

§7. Проверка выполнения обобщенного закона Кюри-
Вейсса и определение значений его характерных
параметров

A. Некоторые исходные характеристики исследуемых
объектов и замечания к технике эксперимента

В настоящей работе исследовались образцы веществ в поликристаллической форме, изготовленные в отделе синтеза и контроля сегнетокерамики Проблемной лаборатории физики сегнето- и пьезоэлектриков ЛГУ им. П. Стучки в соответствии с обычной двухстадийной сегнетокерамической технологией. Исходные образцы изготовлялись в виде дисков с диаметром 30 мм и толщиной около 5 мм, после чего из них вырезались пластины размеров, соответствующих поперечному сечению волноводного тракта СВЧ измерительной системы. В настоящей работе все пластины имели сечение 22x10 мм, а толщина менялась в пределах от 4 до 1 мм в зависимости от конкретных требований измерений. Electroды наносились методом вжигания серебра.

Для контроля качества изготовленных образцов (пластин) последовательно проводились следующие операции: проверка открытой пористости и влагопоглощения, определение плотности методом гидростатического взвешивания, определение величины пористости керамики, измерение температурных за-

зависимостей ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ в диапазоне частот $10^2 + 10^4$ гц. В отдельных случаях проводились также рентгеновский фазовый анализ и исследование макроструктуры керамики (зернистость, соотношение кристаллической, аморфной и газовой фаз). Совокупность этих данных, дополненная в некоторых случаях результатами еще и других физических исследований на тех же образцах (например, определение реверсивных характеристик диэлектрической проницаемости, дилатометрические измерения), позволяла отобрать для измерений образцы достаточно высокого качества.

Определение величины пористости керамических образцов проводилось на основе сравнения рентгенографической плотности ρ_T и плотности ρ , найденной методом гидростатического взвешивания:

$$P_p = \frac{\rho_T - \rho}{\rho_T} \quad (7-1)$$

Как показала практика, поправка (6-1), введенная по данным этого способа определения пористости, весьма существенно способствует сглаживанию разброса непосредственных результатов измерения образцов разных технологических партий изготовления. Плотность ρ_T определялась по данным значений параметров элементарных ячеек (ее объема) при комнатной температуре. Для всех СЭТР, за исключением растворов системы $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, плотность ρ_T находилась путем линейной интерполяции между соответствующими значениями ρ_T исходных компонент. При этом использовались следующие зна-

чения ρ_T веществ: BaTiO_3 - 6,02 г/см³ /1/, BaZrO_3 - 6,25 г/см³ /32/, BaSnO_3 - 7,30 г/см³ /93/, $\text{Pb}_3\text{Mg}_2\text{O}_9$ - 8,18 г/см³ /1/, $\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$ - 8,56 г/см³ /1/. Для растворов типа $(\text{Bi}_{2/3}\text{Sr})\text{TiO}_3$ объем элементарной ячейки $V = 59,32 \cdot 10^{-24}$ см³ и не зависит от концентрации /94/.

Дальнейшему исследованию не подвергались образцы со значениями пористости P_p больше 0,1.

Определение зависимостей $\epsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ в диапазоне низких частот проводилось параллельно на трех значениях частот (10^2 , 10^3 и 10^4 гц) и служило в основном для оценки качества образцов по максимальному значению ϵ_M в ОФП, размытию максимума, дисперсии ϵ , а также уровню $\text{tg}\delta$. Дальнейшему исследованию не подвергались образцы, если их значение ϵ_M оказывалось значительно ниже значений, приведенных в литературе различными авторами, использовавших керамику достаточно высокого качества /11, 12, 95 - 98/. Для отобранных таким образом качественных образцов результаты контрольных измерений на низких частотах были далее использованы также для общего рассмотрения особенностей поведения $\epsilon(T)$ в области размытого СЭП.

Основные измерения зависимости $\epsilon(T)$ проводились в 3-см диапазоне СВЧ. В начале работы применялась измерительная система на базе следующих узлов блок-схемы: СВЧ генератор ГЗ-25, рефлектометр импедометра Р2-6, измерительный усилитель типа 28-ИМ и самописец КСП-4. Измерения методом РОПД-К при этом велись способом дискретной перестройки час-

тоты /48, см. также §5/. Позже измерительная система была реализована на основе автоматического панорамного измерителя коэффициента стоячей волны Р2-27Б, вследствие чего обеспечивались наиболее оптимальные условия измерений в неполярной фазе СЭ. Погрешность определения ϵ в неполярной фазе порядка 1%, а в области СЭФП (из-за необходимости применения тонких образцов) порядка 3-5%.

Температурный диапазон измерений - от азотных температур вплоть до 600°C. Расширение его выше 600°C ограничивается из-за чрезмерного при этом окисления волноводного тракта измерительной ячейки и "вгорания" измеряемого образца. Измерение температуры проводилось ручным потенциометрическим методом с применением термопар типа хромель-копсель, хромель-алюмель, а также медь-константан.

Преимущества применения СВЧ методики определения зависимости $\epsilon(T)$ в неполярной фазе поликристаллических СЭ демонстрируются приведенной на рис. 7-1 зависимостью $\epsilon(T)$ для одного из твердых растворов системы $(\text{Bi}_{2/3}\text{Sr})\text{TiO}_3$. Из рассмотрения этого рисунка следует, что при этом действительно удается выделить вклад в $\epsilon(T)$ основного, единого для всех перовскитовых диэлектриков, квазиупругого ионно-электронного механизма поляризации, в то время как низкочастотные измерения включают значительный вклад различных неосновных механизмов. Последнее особо характерно именно для твердых растворов системы $(\text{Bi}_{2/3}\text{Sr})\text{TiO}_3$ из-за наличия у них структурных дефектов типа вакансий в подрешетке **Bi** -

- **Sr**. В случае других систем СЭТР различие результатов СВЧ и низкочастотных измерений $\epsilon(T)$ в неполярной фазе обычно наблюдается лишь при высоких температурах, когда в связи с ростом концентрации свободных носителей заряда значительный вклад в низкочастотную диэлектрическую проницаемость поликристаллов начинает вносить механизм межслойной поляризации. Последний факт учитывается при совместном представлении - "сливании" СВЧ измерений в неполярной фазе с результатами низкочастотных измерений в области СЭФП (или вблизи этой области), когда из-за роста $tg\delta$ уже становится неприменимым резонансный метод СВЧ исследования.

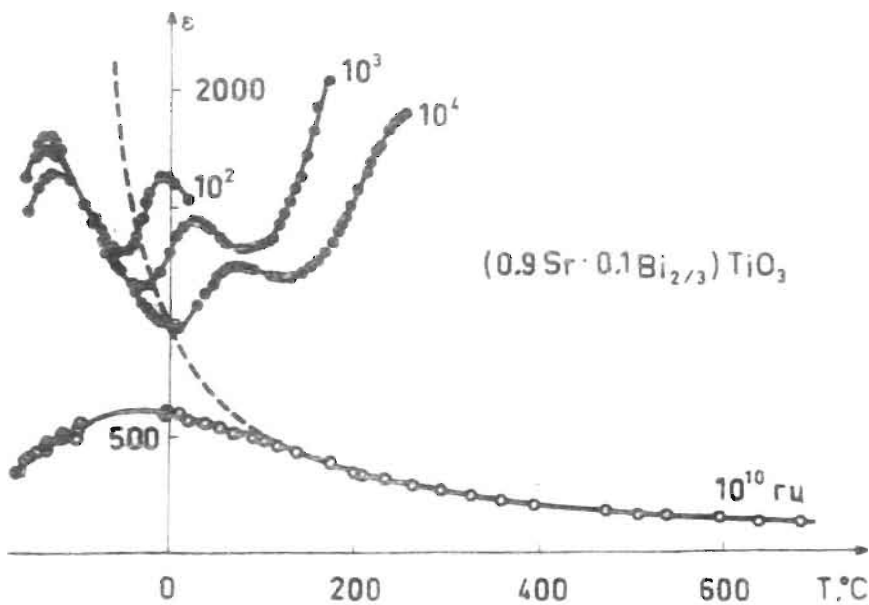


Рис. 7-1 Иллюстрация эффективности применения СВЧ методики определения $\epsilon(T)$, обусловленной основным механизмом поляризации.

Из-за случайного характера влияния различных техно-

логических факторов изготовления на физические свойства исследуемых образцов, для получения достоверной информации о их количественных характеристиках использовался статистический набор получаемых экспериментальных данных с последующим усреднением. В этой связи для каждого состава и концентрации СЭТР были исследованы как минимум 3-5 качественных образцов различных технологических партий изготовления. Приведенные ниже результаты представляют собой усредненные значения параметров обобщенного закона КВ, а графические зависимости типа $\epsilon^{-1}(T)$ и $[\epsilon(T) - \epsilon_L]^{-1}$ соответствуют конкретным образцам, значения соответствующих параметров которых наиболее близки к их средним значениям. Из-за влияния технологических факторов в целом наблюдался следующий разброс определяемых величин: $\Delta C_w/C_w \approx 10 + 15\%$, $\Delta T_0 = 5 + 7$ град и $\Delta \epsilon_L/\epsilon_L = 30\%$. В то-же время погрешность исследования одного образца $\Delta C_w/C_w = 1\%$, $\Delta T_0 = 1 + 2$ град и $\Delta \epsilon_L/\epsilon_L = 5\%$.

Б. Сегнетоэлектрические твердые растворы с четким фазовым переходом

На рис. 7-2 приведены зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ для СЭТР $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$, характеризующихся четким СЭФП во всем интервале концентраций исходных компонент. Представляющие $\epsilon^{-1}(T)$ только в неполярной фазе СЭТР (ФЭП относительно узкая и поэтому не рассматривалась), они очень наглядно демонстрируют нелинейность этой

зависимости.

Дальнейшая обработка данных $\varepsilon^{-1}(T)$ связана с построением зависимостей $[\varepsilon(T) - \varepsilon_L]^{-1}$, предполагаемая линейность которых является критерием возможности аппроксимации $\varepsilon(T)$ выражением обобщенного закона КВ (I-7). Применяя изложенный в §6 метод статистической численной аппроксимации, получены приведенные на рис. 7-3 зависимости $[\varepsilon(T) - \varepsilon_L]^{-1}$, несомненная линейность которых уверенно свидетельствует о выполнении в пределах точности эксперимента (см. выше) обобщенного закона КВ.

Четкое выполнение обобщенного закона КВ для всех концентраций СЭТР обеих систем позволило решить следующую задачу: определить соответствующие значения и концентрационные зависимости для параметров C_w , T_0 и ε_L . В результате впервые удалось достаточно надежно выявить определенные закономерности концентрационных зависимостей параметров обобщенного закона КВ. Последние, за исключением параметра ε_L , отражены на рис. 7-4. Значение параметра $\varepsilon_L = 35 \pm 15$ независимо от состава и концентрации СЭТР.

Для системы СЭТР (Ba,Sr)TiO₃ известны (хотя малочисленны) также исследования других авторов, правда, только в аспекте изучения концентрационных зависимостей значений классического закона КВ /12, 99, 100/. Однако ни в одном из них не удалось уверенно определить соответствующие зависимости C_w' , T_0' (не считая концентрационных зависимостей температур максимума $\varepsilon(T)$ /4/). В /12/ авторы пришли к

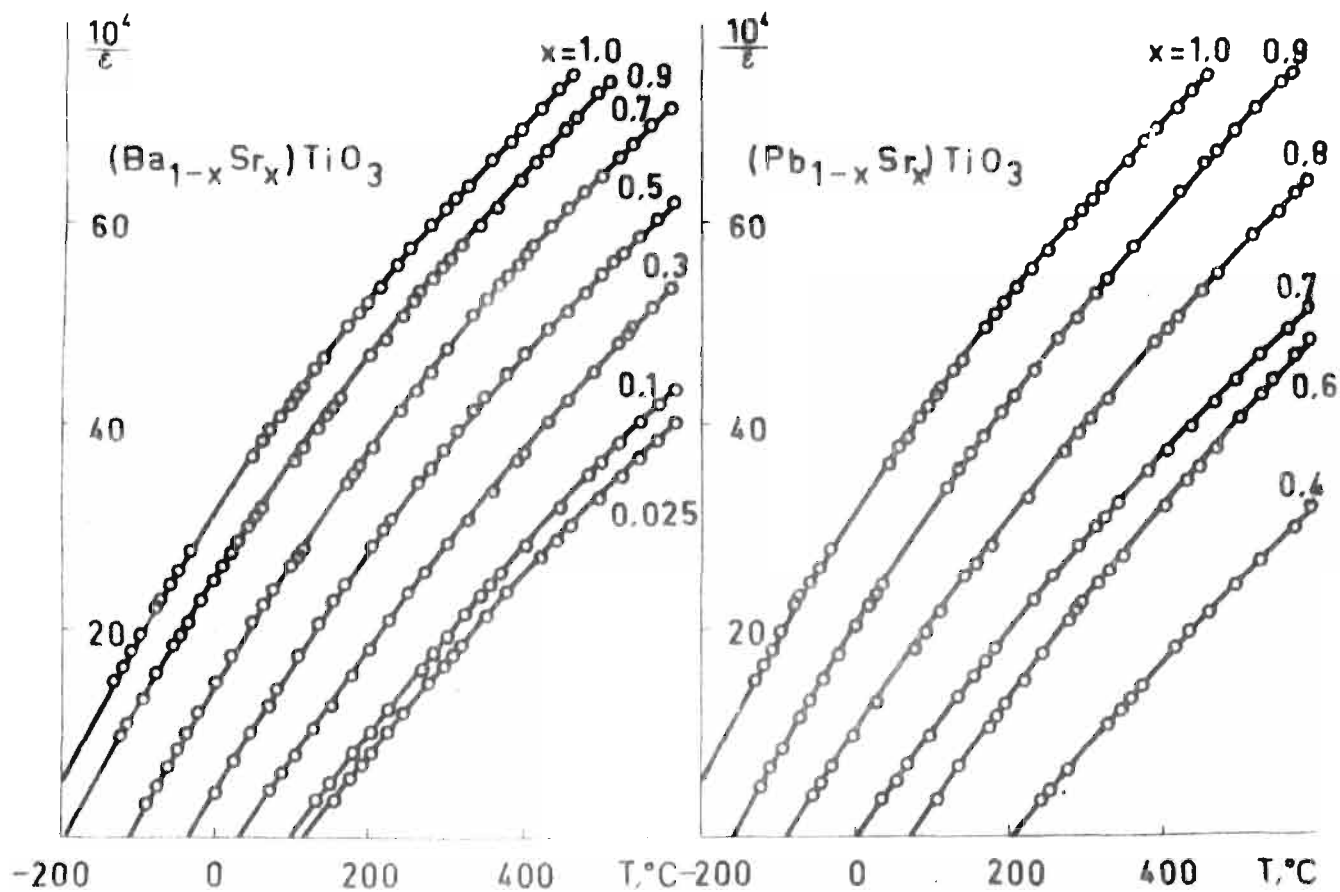


Рис. 7-2 Экспериментальные зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ для СЭТР систем $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$.

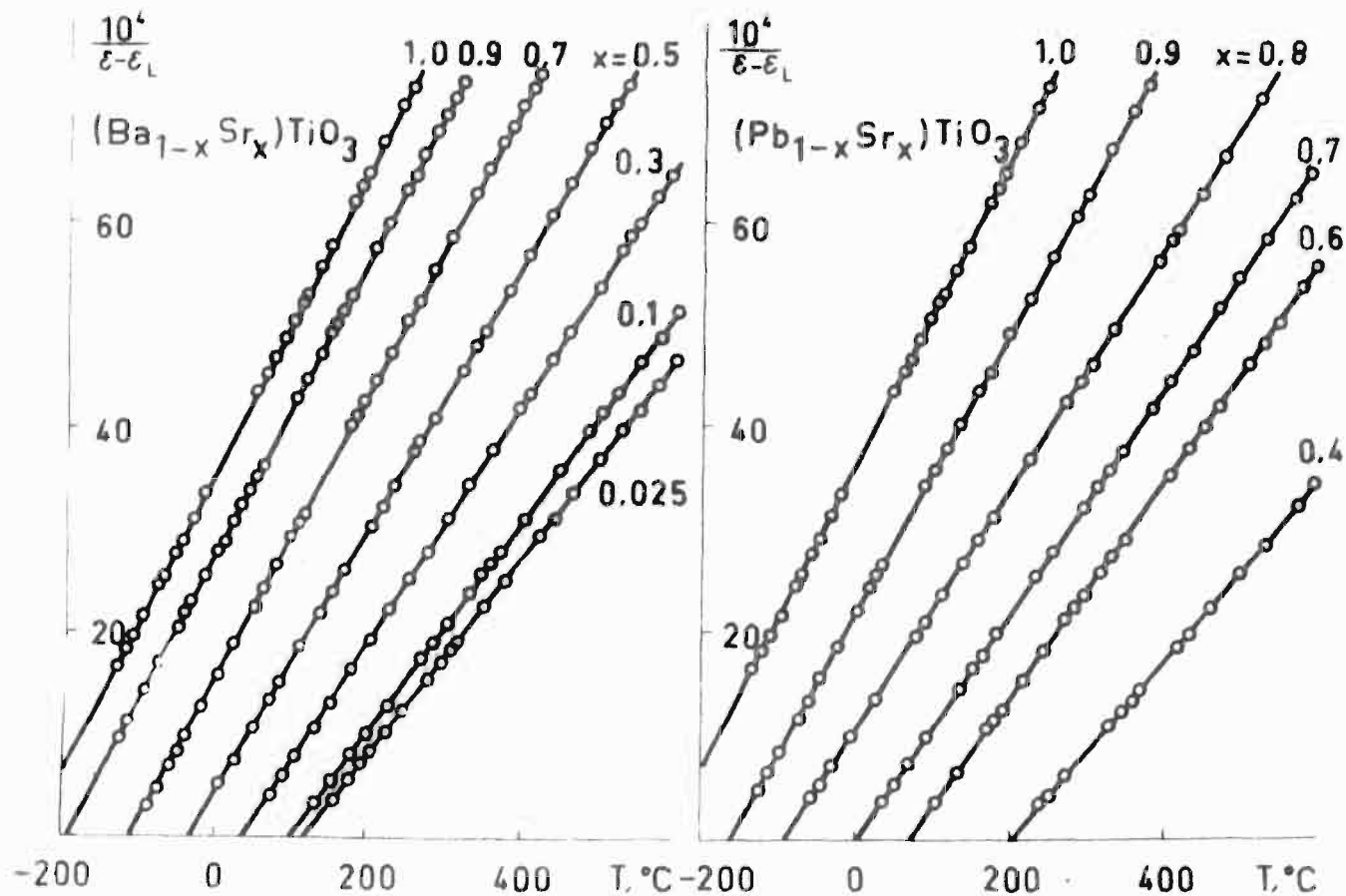


Рис 7-3 Зависимости $[\epsilon(T) - \epsilon_L]^{-1}$, полученные на основе экспериментальных зависимостей $\epsilon^{-1}(T)$, для СЭТР $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$.

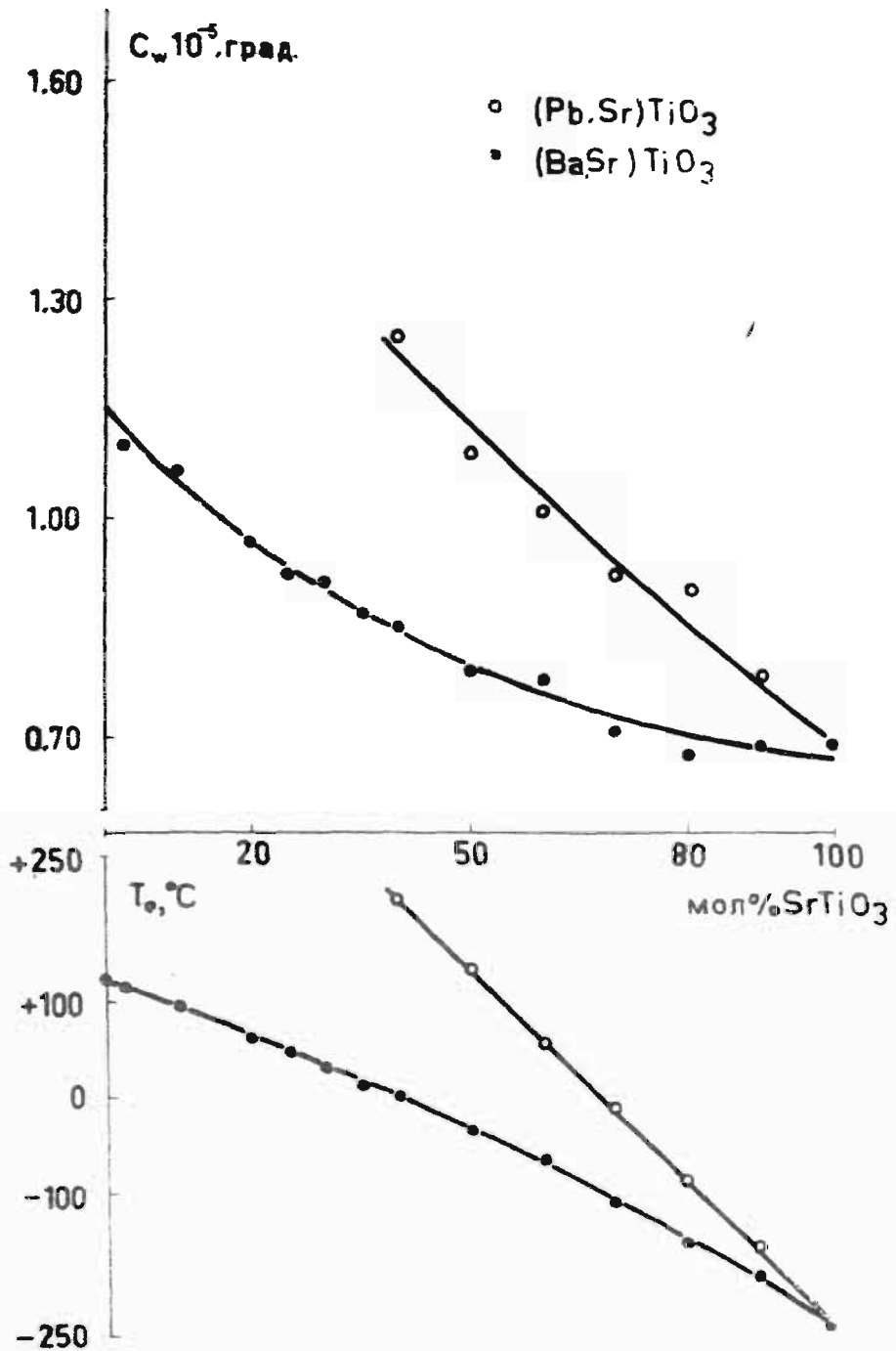


Рис. 7-4 Концентрационные зависимости значений параметров обобщенного закона КВ C_w и T_0 для СЭТР систем $(Ba,Sr)TiO_3$ и $(Pb,Sr)TiO_3$.

заклучению, что C'_w не зависит от концентрации СЭТР (изучались поликристаллические образцы), а в /100/, где изучались монокристаллы, фиксировано невыполнение закона КВ в области средних концентраций СЭТР. Характер результатов ранних исследований СЭТР в /12/, по-видимому, объясняется отсутствием учета вкладов неосновных механизмов поляризации в низкочастотную зависимость $\epsilon(T)$, а также наличием некоторого размытия СЭФ. Результаты /100/ следовало бы дополнить тщательным исследованием строения использованных монокристаллических СЭТР, которые, как правило, обладают значительной неоднородностью.

Для системы СЭТР $(Pb, Sr)TiO_3$ не удалось найти данные об исследовании концентрационных зависимостей C'_w , T'_0 , хотя имеется концентрационная зависимость температуры максимума /4/. Определение значений параметров обобщенного закона КВ проведено в /14/, однако полученные результаты не позволяют достаточно убедительно судить о соответствующих концентрационных зависимостях.

Наряду с исследованием значений параметров закона КВ для СЭТР, большой интерес составляет также их определение для исходных компонент растворов. Существующие в литературе разброс и неопределенность данных, по-видимому, объяснимы в первую очередь тем, что они весьма сильно зависят от конкретных особенностей изучаемых образцов как монокристаллических, так и поликристаллических, а в последнем слу-

чае - в большой степени также от методики исследования.

В настоящей работе в качестве исходной компоненты СЭТР непосредственно изучался лишь поликристаллический титанат стронция. Образцы отличались высокой плотностью ($P_p < 3\%$) и воспроизводимостью результатов для различных технологических партий изготовления. По известным в литературе данным постоянная КВ варьирует в пределах $(0,78 \pm 0,86) \cdot 10^5$ град /Г, а полученная в настоящей работе - имеет величину $0,67 \pm 10^5$ град, что, по-видимому, требует определенной интерпретации.

В этой связи важно заметить, что обычно встречаемые в литературе данные относятся к постоянной КВ в аспекте классического закона КВ, т. е. определяемой классическим "методом прямой" в области температур $110 \pm 300^\circ\text{K}$. В то же время (согласно обсуждению в §I) вообще имеем $C'_w > C_w$, где C'_w и C_w , соответственно, постоянные КВ классического и обобщенного законов КВ. Действительно, если учесть, что для SrTiO_3 $T_0 = 30^\circ\text{K}$, а C'_w определяется по $\epsilon^{-1}(T)$ в диапазоне температур, где $(T - T_0) \geq 80 \pm 100^\circ$, то согласно выражению (I-8) при $C_w = 0,67 \cdot 10^5$ град, $(T - T_0) = 100^\circ$ и $\epsilon_L = 35$ получаем $C'_w = 0,74 \cdot 10^5$ град, что уже близко к указанным выше экспериментальным значениям. Таким образом, имеем вполне наглядный практический пример необходимости строгого отличия значений C'_w и C_w , о чем уже шла речь в §I. Так же следует учесть, что $T'_0 \neq T_0$.

Важной особенностью рассмотрения значений параметров

закона КВ для исходных компонент СЭТР является то, что, принадлежащие различным концентрационным зависимостям, последние могут быть определены путем экстраполяции этих зависимостей к нулевым концентрациям СЭТР. Следовательно, имеем возможность косвенного определения интересующих нас величин, что и было применено в настоящей работе в отношении поликристаллического титаната бария. (Последний характеризовался плохой воспроизводимостью и часто низким качеством). Определенное таким образом значение постоянной КВ составляет $C_w = 1,15 \cdot 10^5$ град и в пределах погрешностей хорошо совпадает для всех систем СЭТР, содержащих титанат бария (см. также ниже рис. 7-10). Оно хорошо согласуется также с результатами других авторов, использующих СВЧ-методику определения $\epsilon(T)$ для поликристаллического $BaTiO_3$:
 $C_w = (1,20 + 1,28) \cdot 10^5$ град /13, 14, 17/.

В случае рассмотрения титаната свинца положение более сложное. Дело в том, что не говоря уже о чистом $PbTiO_3$, значительные трудности составляет известная проблема изготовления качественных образцов СЭТР с высокой концентрацией титаната свинца. Поэтому в настоящей работе отсутствуют данные в этой области концентраций. Если, однако, предпринять экстраполяцию определенной нами концентрационной зависимости для C_w из области малых концентраций $PbTiO_3$ в область больших, то нет противоречий с данными работ /101/ ($1,68 \cdot 10^5$ град, монокристалл) и /13/ ($1,54 \cdot 10^5$ град, поликристалл). Встречаемое в литературе значение $1,1 \cdot 10^5$ град

/ 4 / , очевидно, следует считать заниженным.

В. Сегнетоэлектрические твердые растворы с
размытым ФП

На рис. 7-5 приведены зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ выше максимума $\epsilon(T)$ для типичных представителей СЭТР систем $Ba(Ti,Sn)O_3$, $Ba(Ti,Zr)O_3$, $(Bi_{2/3},Sr)TiO_3$, $Pb_3(Mg,Ni)Nb_2O_9$, характеризующимися размытым СЭФП. При этом очень наглядно демонстрируется наличие ОФП (обсужденной в §I), в пределах которой уже имеем существенное отклонение от характерной для неполярной фазы СЭТР зависимости $\epsilon^{-1}(T)$. Видно также, что эта область может занимать порой весьма значительный интервал температур, с чем обязательно нужно считаться при анализе экспериментальных результатов измерений.

На рис. 7-6 и 7-7 приведены зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ указанных выше СЭТР для различных концентраций. Как видно, для систем $Ba(Ti,Sn)O_3$, $Ba(Ti,Zr)O_3$ имеет место концентрационная зависимость ширины ОФП.

На рис. 7-8 и 7-9 приводятся "максимально выпрямленные" путем соответствующей обработки (см. §6) зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ - т. е. $[\epsilon(T) - \epsilon_1]^{-1}$. Линейность последних в широком диапазоне высоких температур означает выполнение в неполярной фазе СЭТР обобщенного закона КВ. Следовательно, последний действительно является фундаментальным законом для $\epsilon(T)$ в неполярной фазе перовски-

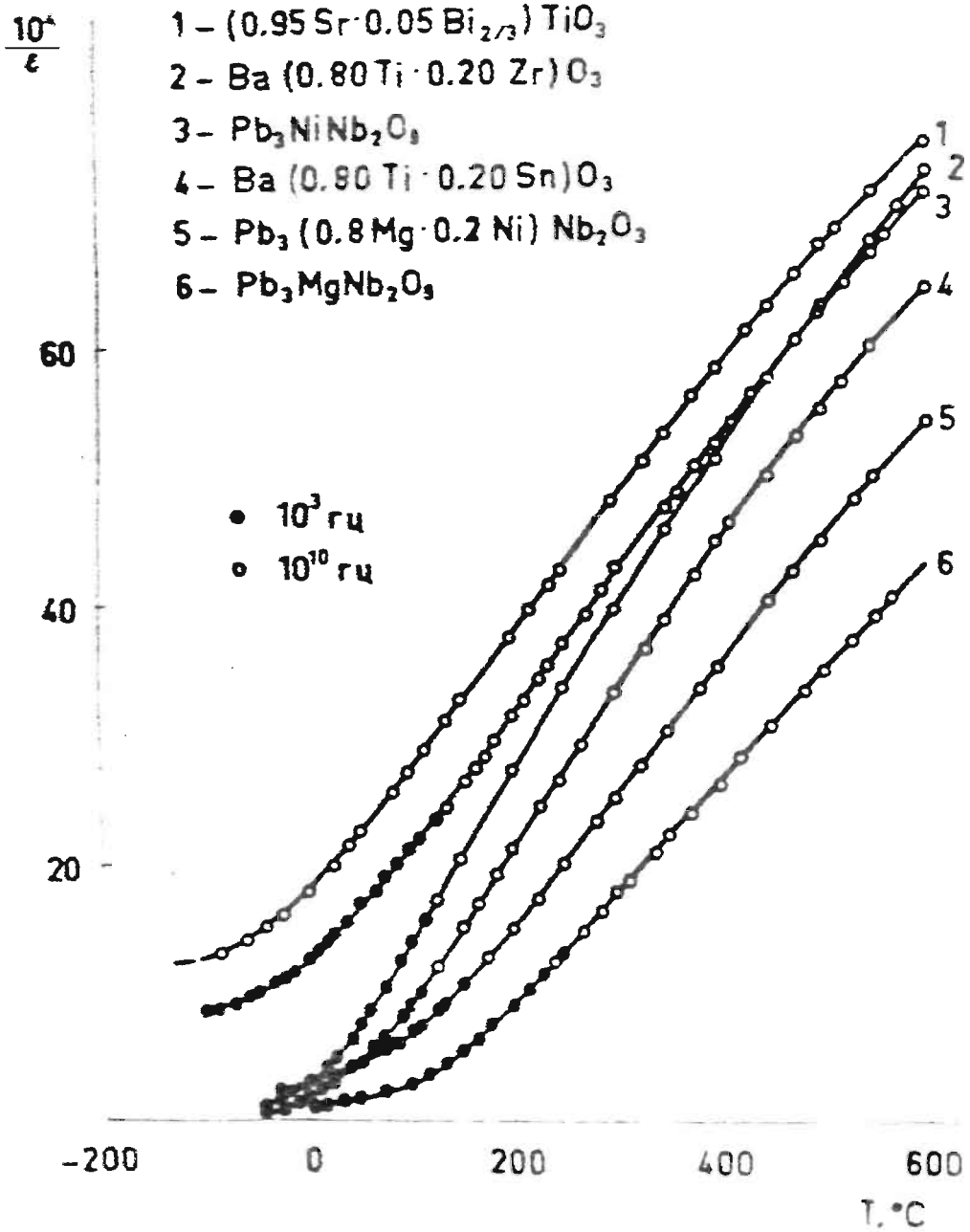


Рис. 7-5 Экспериментальные зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ для СЭТР, обладающих разным СЭФП.

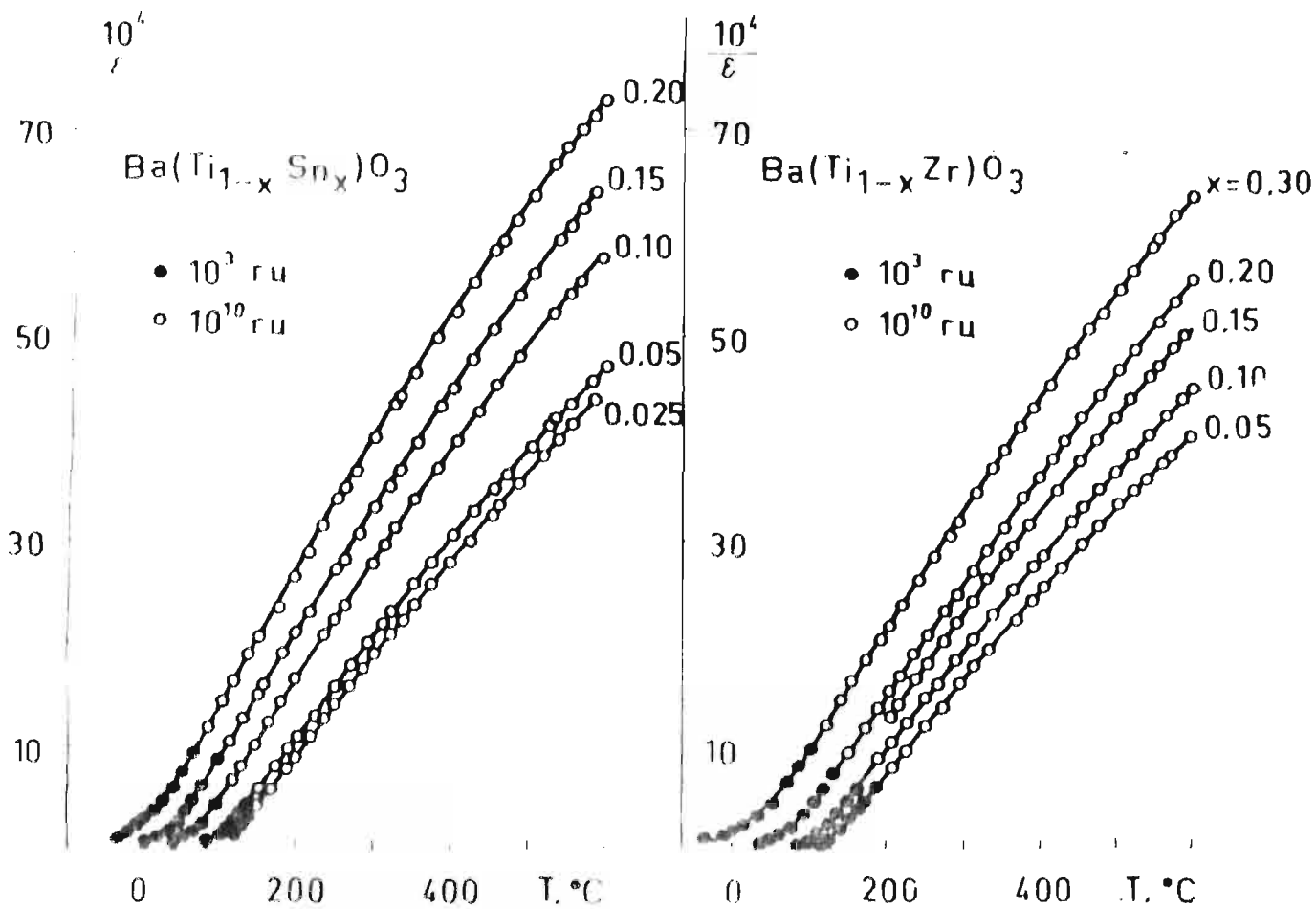


Рис. 7-6 Экспериментальные зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ для СЭТР систем $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$.

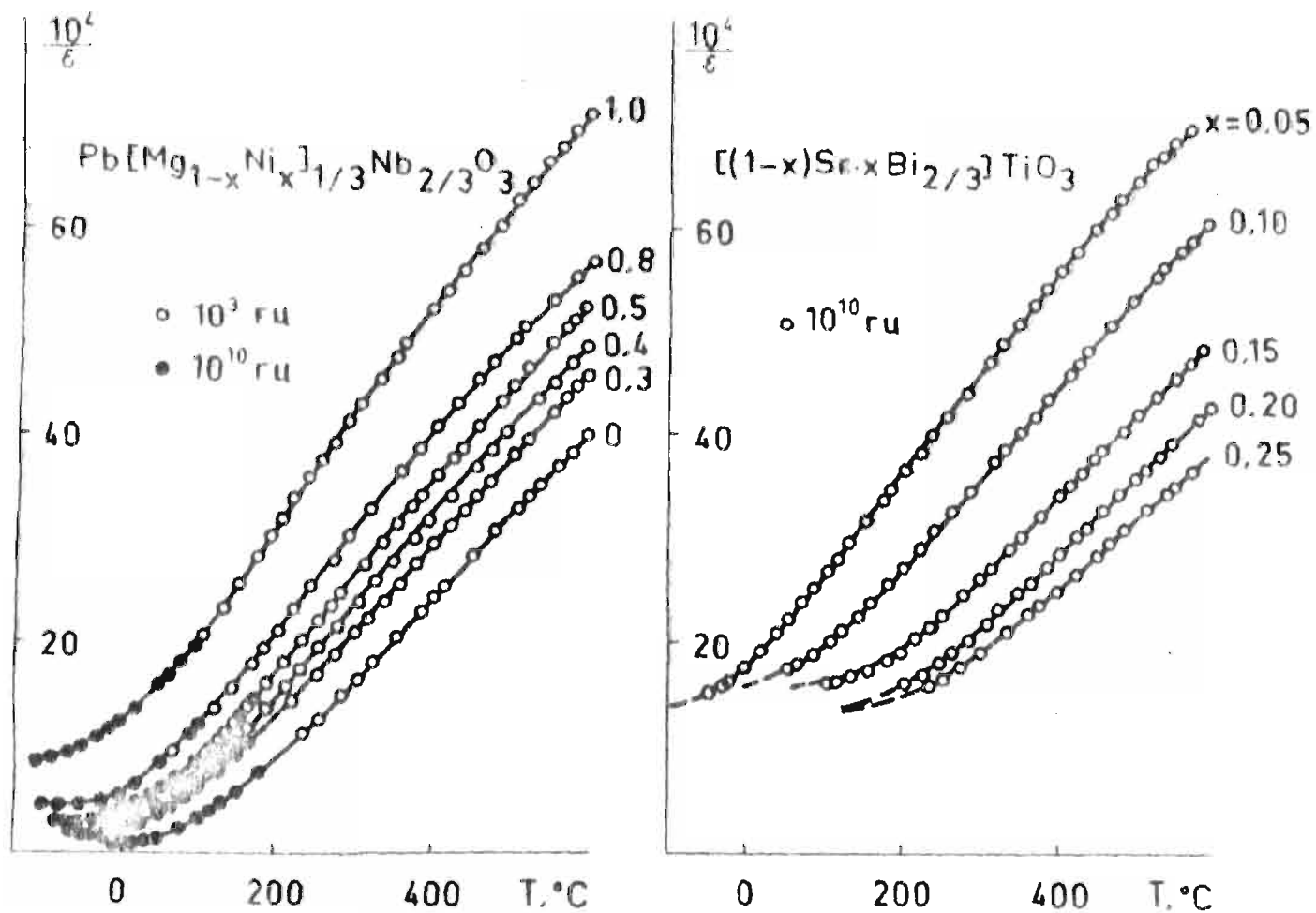


Рис. 7-7 Экспериментальные зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ для СЭТР систем $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$.

товых СЭТР независимо от конкретных особенностей СЭФП. С приближением к максимуму $\epsilon(T)$ "заходим" в ОФП, верхняя граница которой в шкале температур (относительно диэлектрических измерений) достаточно четко фиксирована наступлением отклонения от высокотемпературной линейной зависимости $[\epsilon(T) - \epsilon_L]^{-1}$.

Наконец, на рис. 7-10 и 7-11 приведены соответствующие концентрационные зависимости значений параметров обобщенного закона КВ C_w и T_0 . Параметр ϵ_L , вполне аналогично случаю СЭТР с четким СЭФП, имеет значение $\epsilon_L = 35 \pm 15$, этим еще раз подчеркивая единство всех перовскитовых СЭ в неполярной фазе их существования.

Концентрационные зависимости значений параметров C_w , T_0 для СЭТР систем $Ba(Ti, Sn)O_3$ и $Ba(Ti, Zr)O_3$ определены только в предполагаемом интервале существования твердых растворов. Для системы $Ba(Ti, Sn)O_3$ полученные в настоящей работе данные не согласуются с результатом работы /11/. Однако следует учесть, что сделанное в последней заключение об увеличении значений C_w^I с ростом концентрации $BaSnO_3$ является следствием изучения $\epsilon(T)$ только в пределах области размытого СЭФП, а не в неполярной фазе, вследствие чего оно является ошибочным. В общем согласии с полученными нами результатами находятся данные работы /14/, сами по себе, однако, не позволяющие достаточно уверенно судить о закономерной концентрационной зависимости значений соответствующих параметров. При этом в /14/

не рассматривается вопрос отклонения зависимости $[\epsilon(T) - \epsilon_1]^{-1}$ от линейной в ОФП. То же можно сказать и про результаты изучения системы $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$.

Проверка выполнения обобщенного закона КВ и определение значений характерных его параметров для систем твердых растворов $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ проведено впервые. В этой связи кажется особенно важным тот факт, что и в этом аспекте экспериментальных исследований подтвердилась принадлежность этих веществ к общей группе перовскитовых СЭТР, характеризующейся значением постоянной КВ порядка 10^5 град.

Уже отмечалось, что твердые растворы системы $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ характеризуются некоторыми особенностями. Из-за указанной дефектности структуры и ярко выраженной дисперсии $\epsilon(T)$, а также не очень высоких значений $\epsilon(T)$ в области ее максимума, принадлежность их классу СЭТР в свое время была предметом оживленных дискуссий /102/. В этой связи результаты настоящей работы закрепляют предположение о сегнетоэлектрической природе данных твердых растворов /103, 104, 105/.

Сегнетоэлектрические твердые растворы системы $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$, также как и исходные ее компоненты, характеризуются наличием широкой ОФП. Однако следует отметить, что синтез этих СЭТР отличается некоторой сложностью, ибо очень часто, если не принять соответствующие меры, в образцах наряду с перовскитовой фазой наблюдается

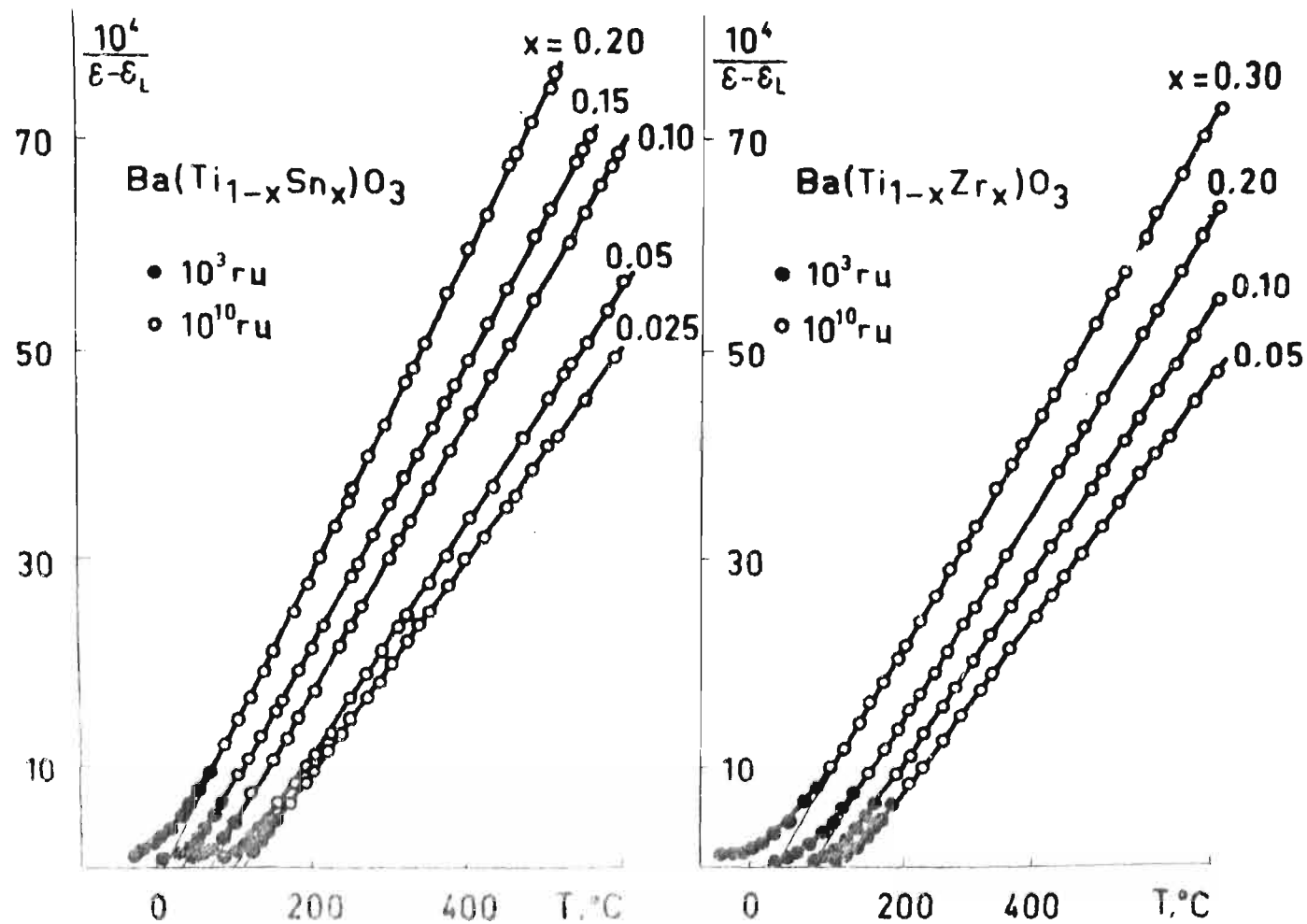


Рис. 7-8 Зависимости $[\epsilon(T) - \epsilon_L]^{-1}$, полученные на основе зависимостей $\epsilon^{-1}(T)$, для (ЗТФ) $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ и $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$.

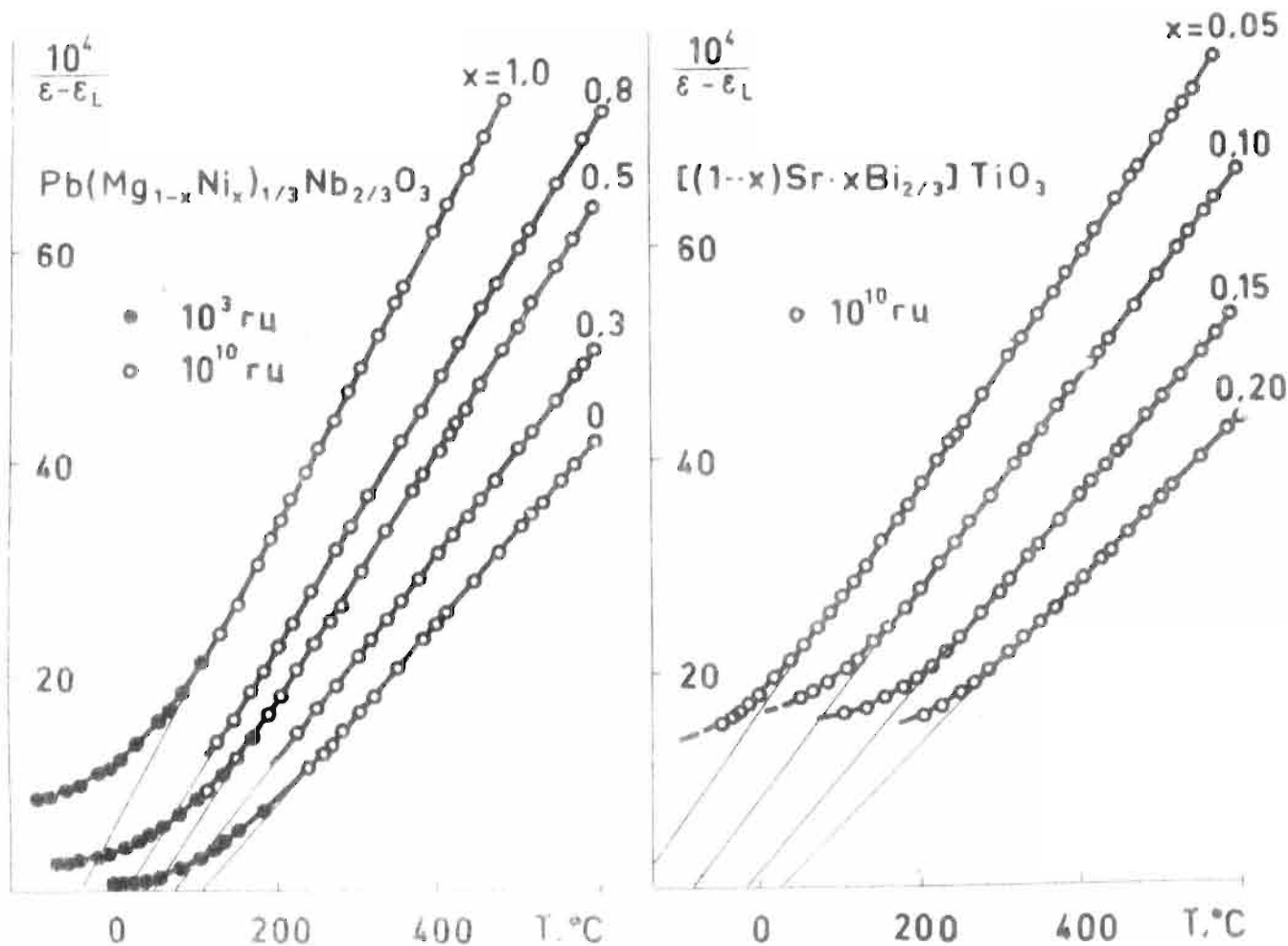


Рис. 7-9 Зависимости $[\epsilon(T) - \epsilon_L]^{-1}$, полученные на основе зависимости $\epsilon^{-1}(T)$, для СФТР $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $(\text{Bi}_{2/3}, \text{Sr})\text{TiO}_3$.

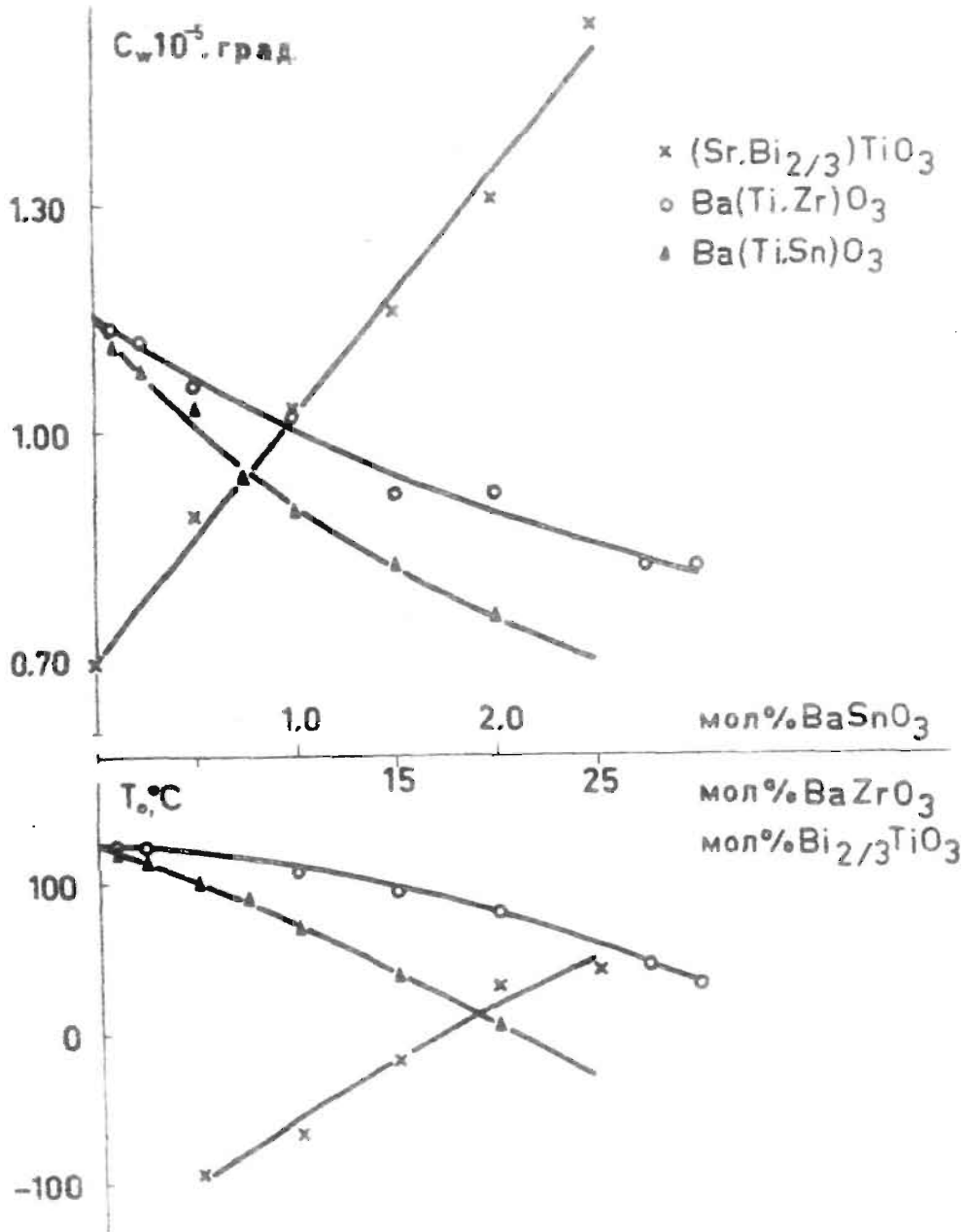


Рис. 7-10 Концентрационные зависимости значений параметров обобщенного закона КВ C_w и T_0 для СЭТР систем $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ и $(\text{Bi}_{2/3},\text{Sr})\text{TiO}_3$.

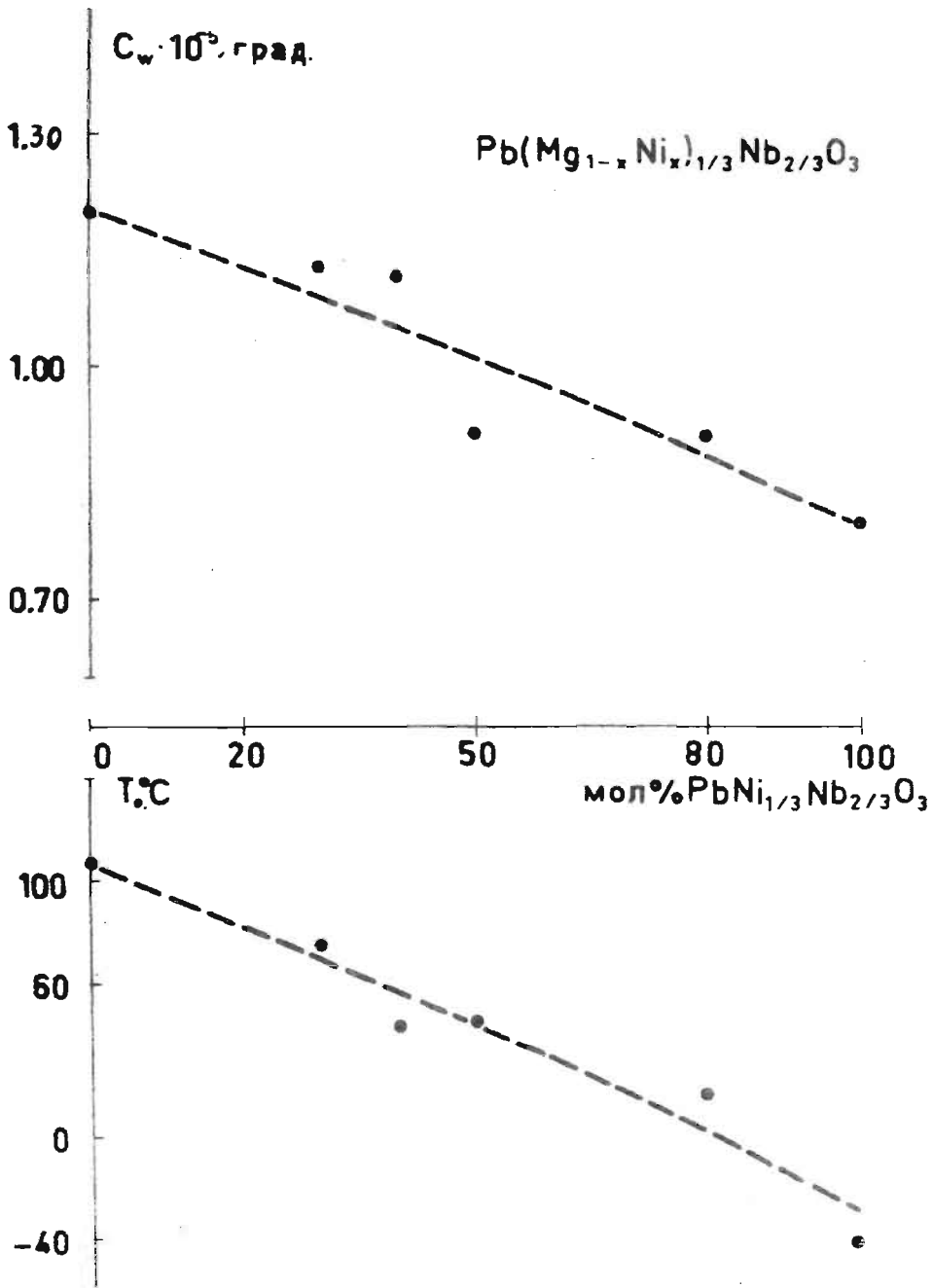


Рис. 7-II Концентрационные зависимости значений параметров обобщенного закона КВ C_w и T_0 для СЭТР системы $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$.

также фаза со структурой типа широхлора. В этой связи при исследовании данной системы для всех образцов был проведен рентгеновский фазовый анализ и отобраны лишь те, которые имели одинаковое минимальное содержание посторонней фазы порядка 7 - 8%. Поэтому приведенные концентрационные зависимости ϵ_w , ϵ_0 должны быть рассмотрены лишь как ориентировочные.

Г. Поведение температурной зависимости диэлектрической проницаемости в области размытых С Э Ф П

Характер зависимости $\epsilon(T)$ в ОФП, как это уже отмечалось в §I, обуславливается совокупностью "чистых" критических явлений и действия неучтенных при этом в идеализированных теоретических моделях различных реальностей конкретных исследуемых образцов. Последнее, как правило, приводят к размытому характеру поведения физических величин в ОФП. В случае изучения поликристаллических СЭ, тем более СЭТР, отличающихся особой сложностью строения реальных исследуемых образцов, в настоящее время вряд ли непосредственно применимы и без того довольно скромные результаты микроскопического рассмотрения "чистых" критических явлений (в данном случае для температурной зависимости обобщенной восприимчивости физических систем). Поэтому следует обратить внимание на феноменологическое рассмотрение проблемы, пытаясь, как и в случае изучения неполярной фазы СЭ, в первую очередь установить достаточно надежные эмпирические

кие закономерности.

Для эмпирического рассмотрения $\varepsilon(T)$ в ОФП вообще может быть предпринята попытка применить выражение типа $\varepsilon^{-1}(T) = A + B(T - T_M)^n$ /106/, где A, B, n - некоторые постоянные, а T_M - температура максимума $\varepsilon(T)$, которая зависит от частоты измерительного поля. В настоящей работе не была поставлена задача изучения возможностей применения указанного выражения вообще, а только проверка выполнимости квадратичной зависимости, т. е. случая $n = 2$ для изучаемых в работе различных СЭТР. (Последнее впервые была обнаружена в /16/ при исследовании перовскитовых СЭ сложного состава типа $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$).

Исследования проводились иллюстрируемым на рис. 7-12 методом, когда по построенным графикам функций $\varepsilon^{-1}(T - T_M)$ и $\varepsilon^{-1}[(T - T_M)^2]$ можно судить о выполнении линейной или квадратичной зависимости. При этом использовались не непосредственные экспериментальные точки $\varepsilon^{-1}(T)$, а точки из графически сглаженной кривой.

Наши результаты полностью подтверждают выполнение указанной выше квадратичной зависимости поведения $\varepsilon^{-1}(T)$ для соединений $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ в отдельности (рис. 7-12), а также в пределах системы СЭТР этих соединений. Однако в то же время оно не имеет места для СЭТР всех остальных систем (СЭТР с узкой областью ОФП не рассматривались).

: Проблема поведения $\varepsilon(T)$ в ОФП весьма часто рассматри-

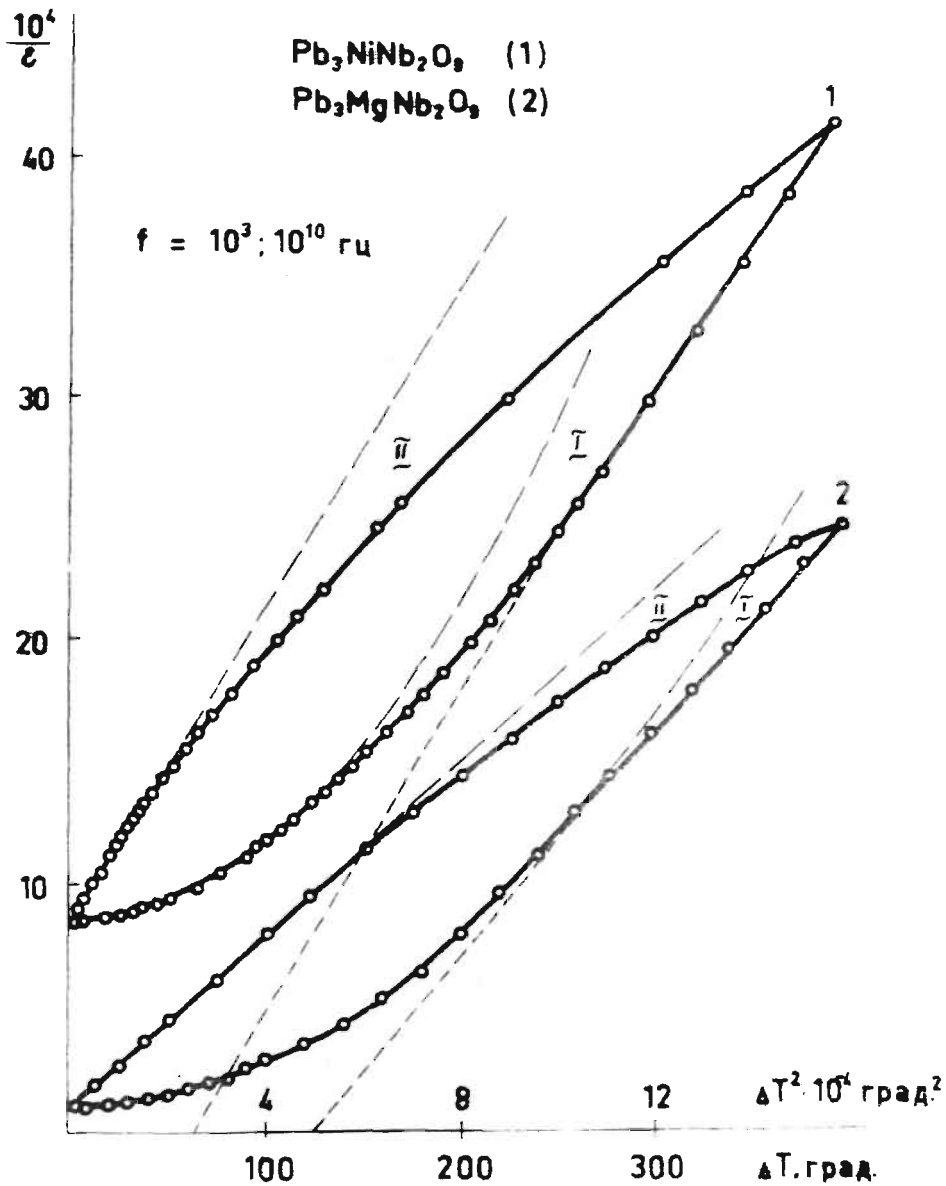


Рис. 7-12 Иллюстрация выполнения квадратичной зависимости $\varepsilon^{-1}(\Delta T^2)$ в ОФП и обобщенного закона КВ в неполяризованной фазе для соединений $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. ($\Delta T = T - T_M$, пунктиром показаны экстраполяции квадратичной и квазилинейной зависимостей вне области их экспериментального подтверждения; I - $\varepsilon^{-1}(\Delta T)$, II - $\varepsilon^{-1}(\Delta T^2)$.)

вается полуфеноменологически с учетом неоднородности состава образцов. При этом удается объяснить наличие порой весьма широких ОФП, ширина которых зависит от концентрации компонент в СЭТР /107/ и предлагаются различного типа выражения и способы определения макроскопических характеристик СЭ путем усреднения предполагаемых их значений в субмакрообластях исследуемого образца /10, 108, 109/. Однако следует признать, что и на этом уровне проблема $\xi(T)$ пока еще изучена весьма неудовлетворительно, что, по-видимому, объясняется общей сложностью объектов и тем, что успешная работа в этом направлении возможна лишь при комплексном применении самых современных методов и техники изучения взаимосвязи строения и свойств СЭТР.

Наконец, определенное внимание привлекает наблюдаемое обращение знака разности температур КВ T_0 и температур максимума T_M в зависимости $\xi(T)$: для всех СЭТР с широкой ОФП имеем $T_0 > T_M$. На рис. 7-13 приведена концентрационная зависимость разности $T_M - T_0$ для двух систем СЭТР. (Температура T_M в настоящей работе соответствует максимуму $\xi(T)$ при частоте измерительного поля 10^3 гц).

Указанное соотношение температур T_0 и T_M , фиксированное также в /14/, по-видимому, следует отнести к числу характерных особенностей размытых СЭФП, еще раз наглядно демонстрирующей неприменимость классической теории ЛГД в случае СЭФП с широкой областью фазового перехода.

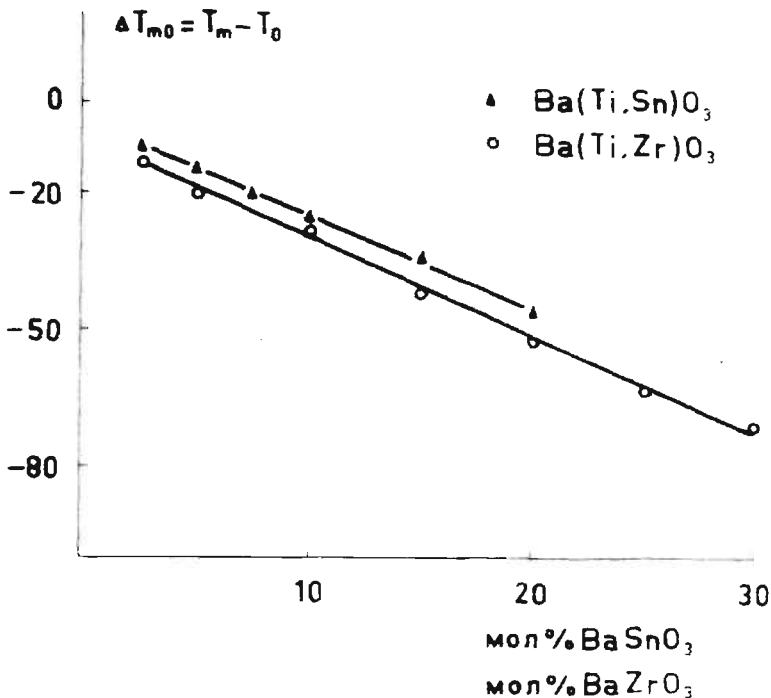


Рис. 7-13 Концентрационная зависимость разности температур ($T_M - T_0$) для СЭТР $Ba(Ti,Sn)O_3$ и $Ba(Ti,Zr)O_3$.

Резюмируя вышеизложенные экспериментальные результаты работы, можно сделать следующие основные выводы:

Для $\epsilon(T)$ всех исследованных перовскитовых СЭ в неполярной фазе выполняется обобщенный закон КВ независимо от конкретных особенностей СЭФП. Вблизи максимума зависимости

$\epsilon(T)$ наблюдается отклонение от обобщенного закона КВ, температура наступления которого может служить в качестве указателя верхней границы ОФП в аспекте диэлектрических исследований. В ряде случаев (соединения $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, а также их взаимные СЭТР) зависимость $\epsilon^{-1}(T)$ непосредственно выше максимума $\epsilon(T)$ в пределах ОФП описывается квадратичным выражением типа $\epsilon^{-1}(T) = A + B(T - T_M)^2$, однако оно не является универсальным для всех изученных

СЭТР. Для систем исследованных СЭТР установлена монотонная концентрационная зависимость значений параметров обобщенного закона КВ C_w и T_0 , а значение параметра $\varepsilon_L = 35 \pm 15$ независимо от состава и концентрации СЭТР. Принимая во внимание, что исследованы типичные перовскитовые СЭ, можно с достаточной уверенностью распространять эти выводы также на весь класс в целом.

§8. Концентрационные зависимости параметра компенсации линейной близко- и дальнедействующей сил и параметра ангармоничности в системах твердых растворов

Для микроскопической интерпретации и анализа первичных экспериментальных результатов изучения $\varepsilon(T)$ в неполярной фазе СЭТР применяется рассмотренная выше (§3) модель ангармонического нормального осциллятора (АНО).

Как уже отмечалось, самым ценным свойством модели АНО является выделение двух принципиально важных ее параметров (R, θ) , которые позволяют не только дать микроскопическую интерпретацию экспериментальным величинам C_w^{-1} и $T_0 C_w^{-1}$, но и сами являются косвенно определяемыми и сопоставимыми для различных СЭ или разных концентраций СЭТР (§3, 3-30). Следовательно, модель АНО в настоящей работе применяется не только для общего качественного рассмотрения проблем, но и для получения вполне определенных количественных оценок. В результате этого впервые получены соответствующие количественные характеристики для ряда систем перовскитовых СЭТР и их исходных компонент, что позволяет значительно уточнить имеющиеся качествен-

ные предположения о степени баланса квазиупругой возвращающей и электрической-сдвигающей сил, а также наличии "необходимого" ангармонизма, обуславливающего явление спонтанной поляризации в данных СЭ.

Используя приведенные выше (§7, рис. 7-4, 7-10) экспериментальные данные о концентрационных зависимостях параметров C_w и T_0 , для всех систем СЭТР (кроме системы $Pb(Mg, Ni)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, для которой эти зависимости ~~лишь~~ ориентировочны) согласно (3-30) рассчитаны соответствующие концентрационные зависимости значений параметров R и G . (Для этого использовались данные из сглаженных экспериментальных зависимостей $C_w(x)$ и $T_0(x)$, где x - молярная концентрация компонент СЭТР).

Результаты расчетов значений параметров R , G наряду с соответствующими значениями C_w , T_0 приведены в таблице 8-1, а также отражены графически на рис. 8-1, 8-2, 8-3, 8-4 (данные для $PbTiO_3$ позаимствованы из работы [13]).

Рассматривая приведенные зависимости $R(x)$, отражающие концентрационную зависимость параметра компенсации линейной близко- и дальнедействующей сил взаимодействия участвующих в сегнетоактивном нормальном колебании ионов, можно отметить следующее.

Во-первых, оказывается, что понижение с концентрацией соответствующих СЭТР температуры КВ T_0 вообще не обязательно связана с изменением первичного баланса указанных сил в сторону уменьшения дальнедействующих электри-

Таблица 8-1

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

продолжение табл. 8-1

Система СЭТР	Конц. x (% мол.)	$C_w \cdot 10^{-5}$ (град)	T_0 (°K)	$R \cdot 10^2$	$G \cdot 10^5$ (град ⁻¹)
$Ba(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_3$	0	1,15	398	1,03	2,59
	1	1,14	398	1,05	2,63
	2,5	1,11	397	1,08	2,70
	5	1,07	393	1,10	2,80
	7,5	1,03	388	1,13	2,91
	10	0,99	383	1,16	3,03
	12,5	0,96	375	1,17	3,12
	15	0,94	368	1,175	3,19
	20	0,90	353	1,18	3,33
	25	0,85	331	1,17	3,53
	30	0,80	306	1,15	3,75
$Ba(Ti_{1-x}Sn_x)_2O_3$	0	1,15	398	1,03	2,59
	1	1,12	393	1,05	2,68
	2,5	1,08	384	1,07	2,78
	5	1,01	371	1,11	2,97
	7,5	0,95	357	1,13	3,15
	10	0,90	343	1,145	3,33
	12,5	0,86	327	1,14	3,48
	15	0,82	311	1,14	3,66
	20	0,75	280	1,12	4,00
	25	0,69	241	1,05	4,35
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_2O_3$		1,30	380	0,88	2,31
$Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_2O_3$		0,80	245	0,92	3,75

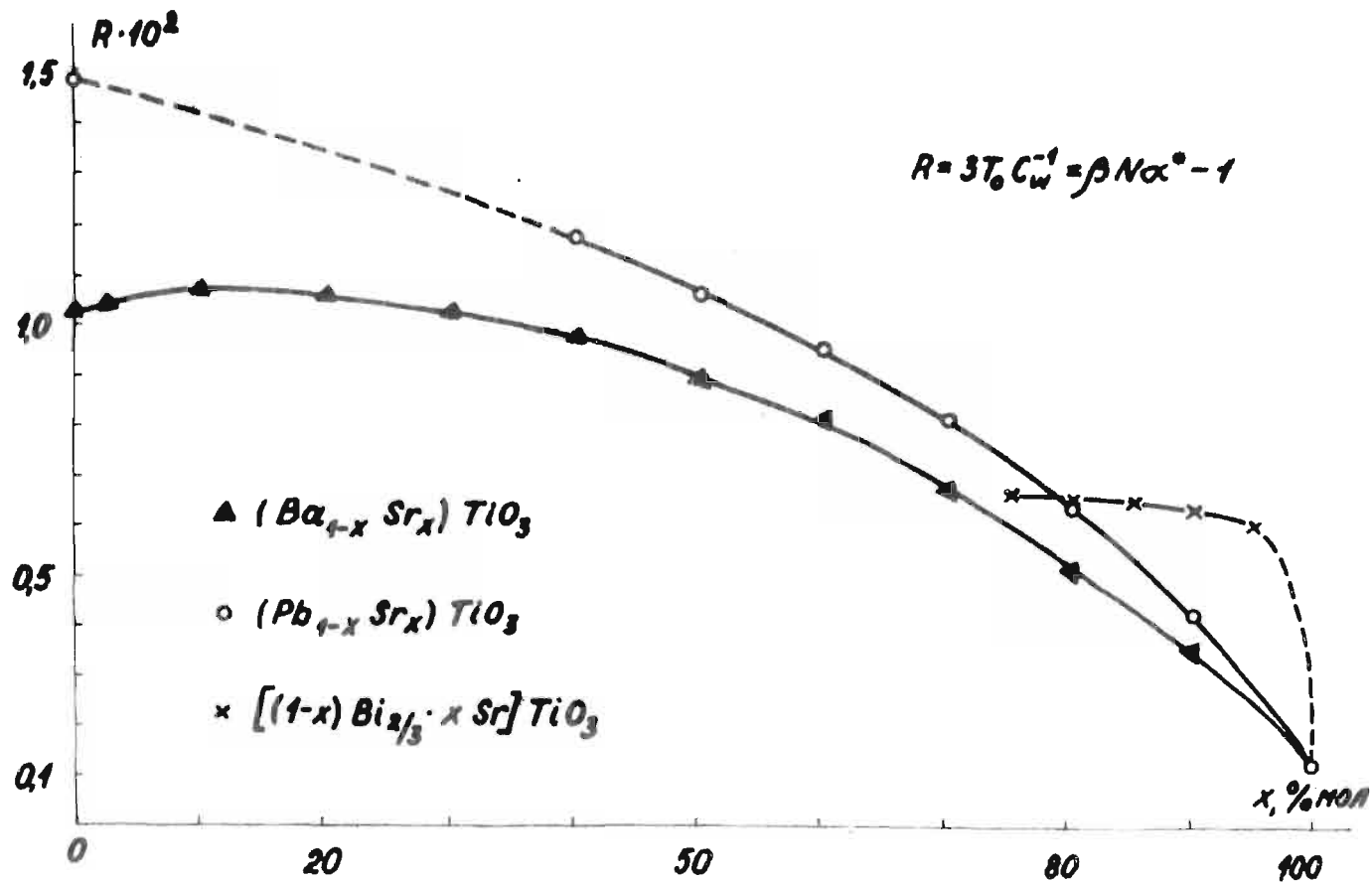


Рис. 8-1 Концентрационная зависимость параметра компенсации линейной близко- и дальнедействующей сил R для систем СЭТФ $(Ba, Sr)TiO_3$, $(Pb, Sr)TiO_3$ и $(Bi_{2/3}, Sr)TiO_3$.

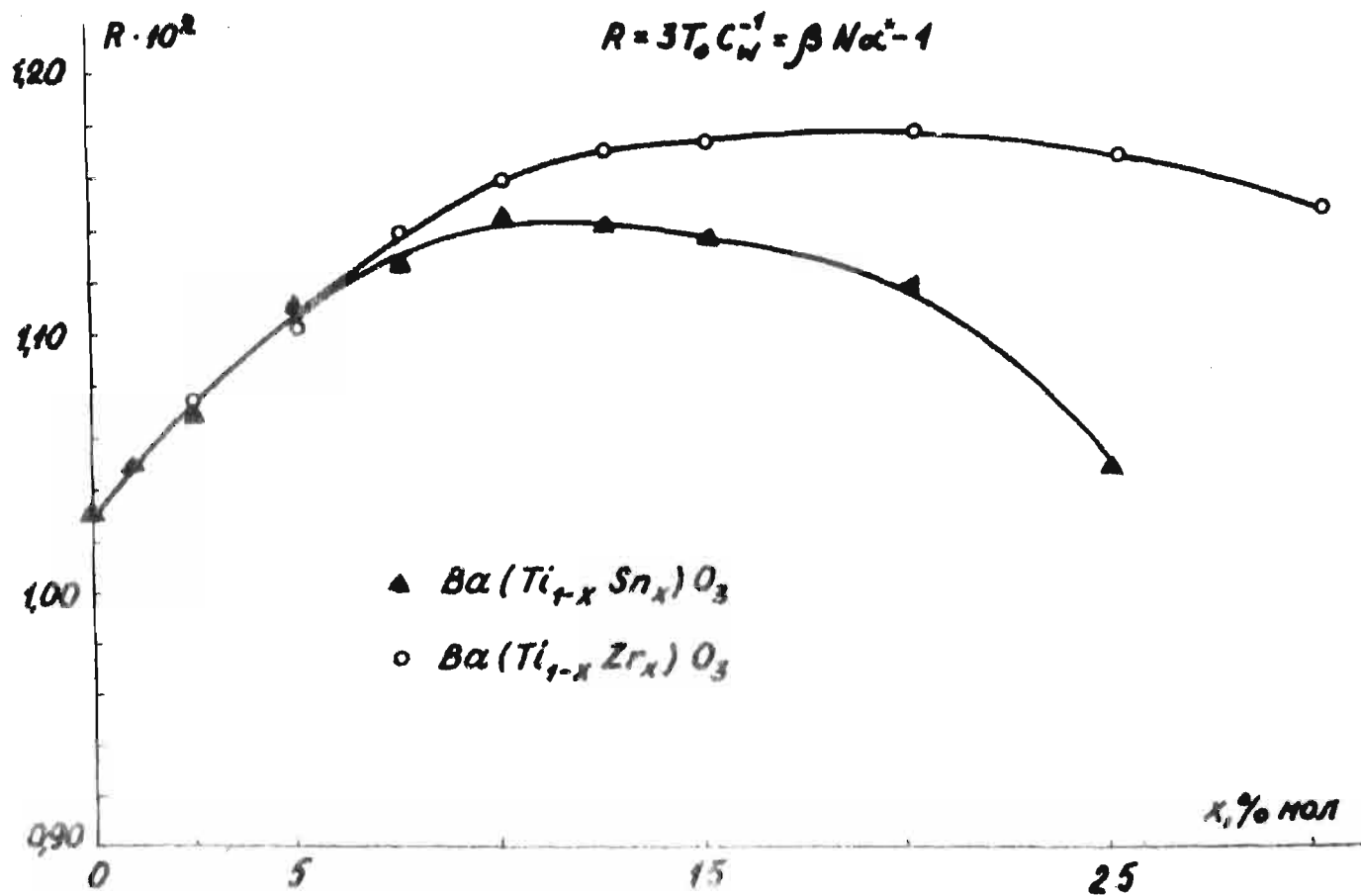


Рис. 8-2 Концентрационная зависимость параметра компенсации линейной близко- и дальнедействующей сил R для систем СЭТР $Ba(Ti,Sn)O_3$ и $Ba(Ti,Zr)O_3$

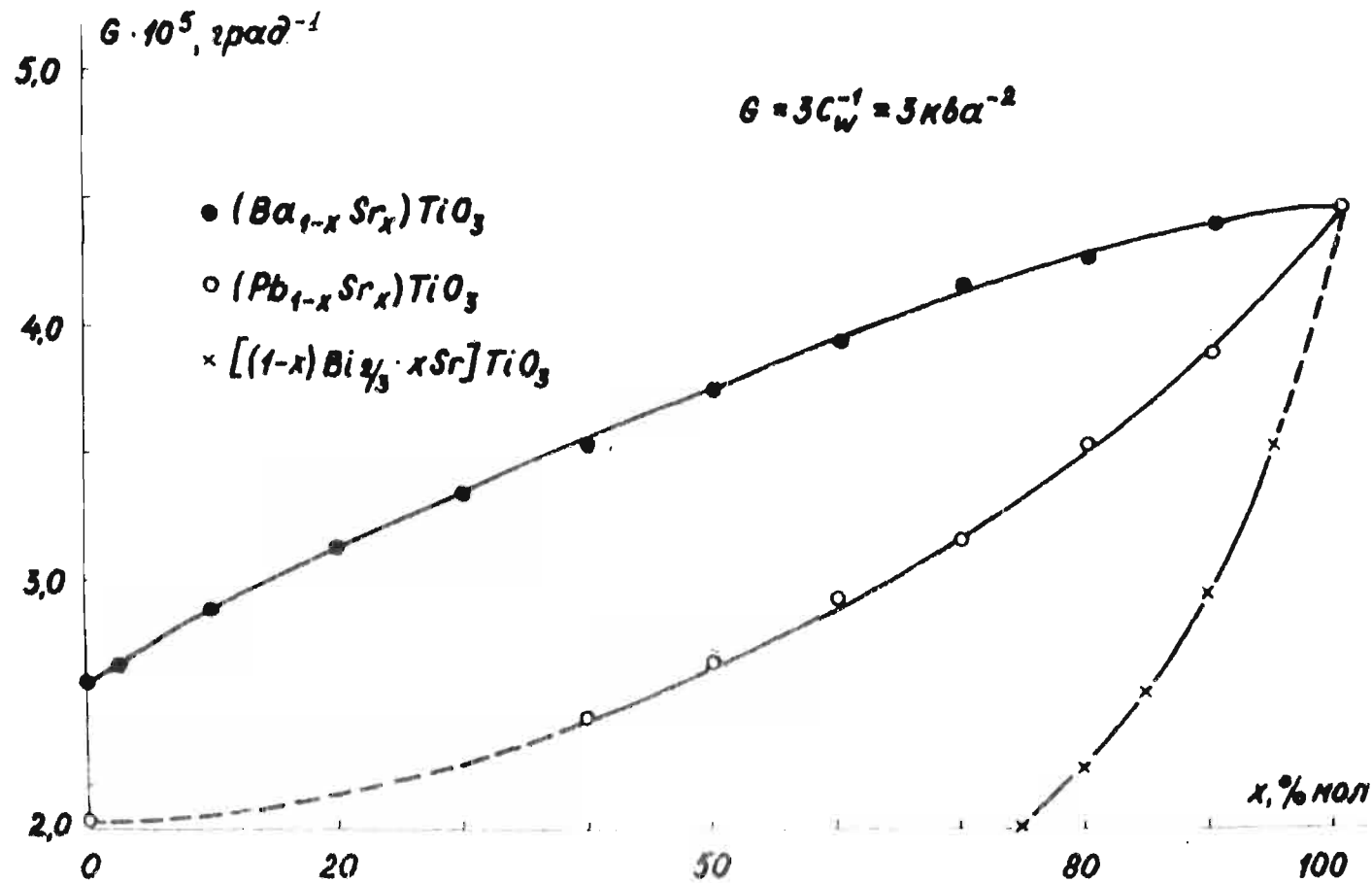


Рис. 8-3 Концентрационная зависимость параметра ангармоничности G для систем СЭП $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb},\text{Sr})\text{TiO}_3$ и $(\text{Bi}_{2/3},\text{Sr})\text{TiO}_3$.

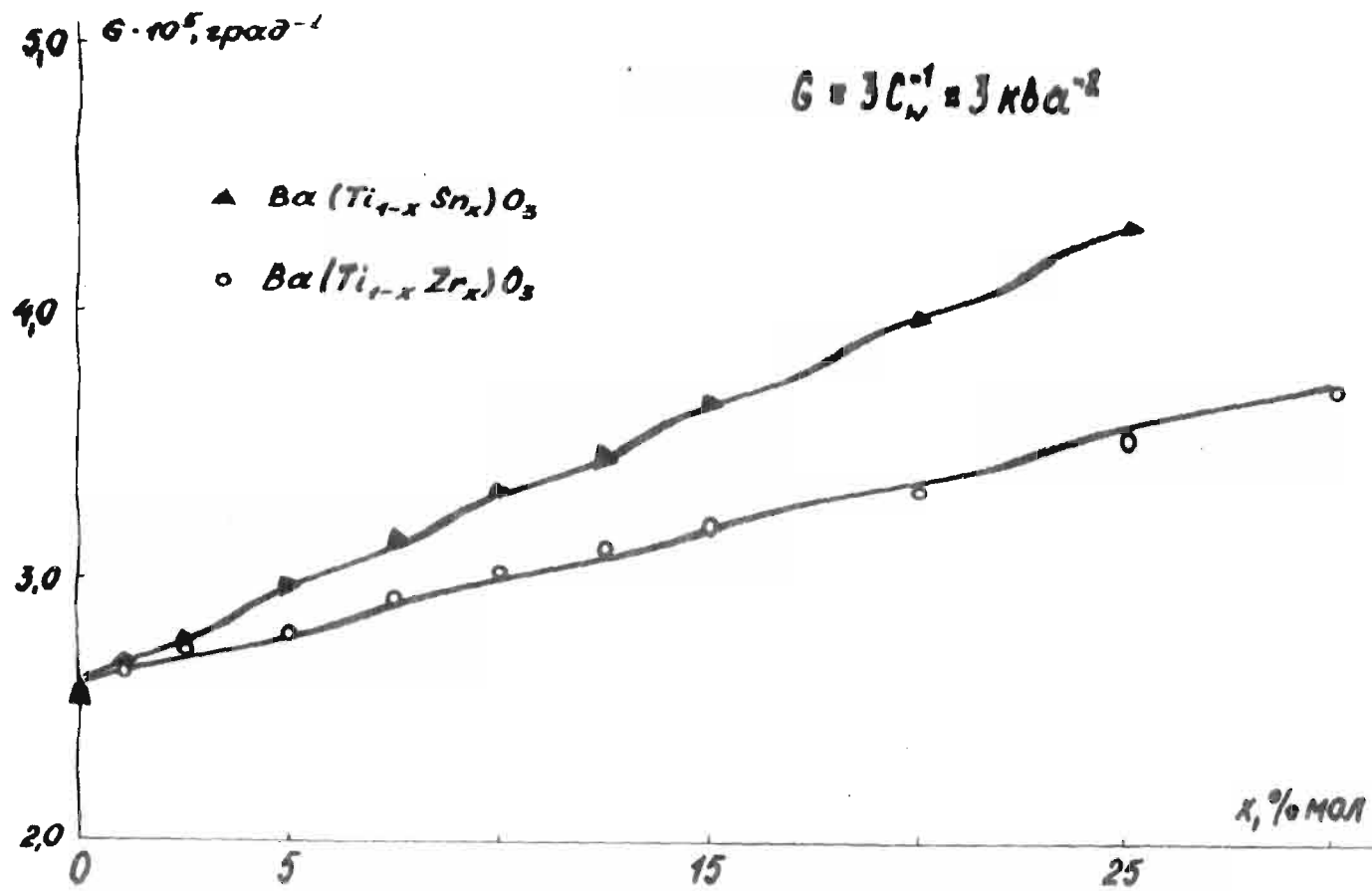


Рис. 8-4 Концентрационная зависимость параметра ангармоничности G для систем СЭТР $Ba(Ti,Sn)O_3$ и $Ba(Ti,Zr)O_3$.

ческих сил (уменьшение R). Так, за исключением СЭТР системы $(Pb, Sr)TiO_3$, для которой уменьшение (увеличение) T_0 действительно связано также с понижением (повышением) значений R , в системах $Ba(Ti, Sn)O_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$ имеем рост и прохождение максимума значений R с понижением T_0 . Для СЭТР систем $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Bi_{2/3}, Sr)TiO_3$ имеем участки весьма пологой зависимости R при существенных изменениях соответствующих значений T_0 . Указанный факт служит конкретным примером совокупного действия линейной и нелинейной сил взаимодействия, не позволяющего вообще выделить отдельно их роль и значение в определении конкретной температуры СЭФП.

Во-вторых, для СЭТР на основе $BaTiO_3$ обращает на себя внимание различие поведения зависимостей $R(x)$ при малых концентрациях в случае замещения ионов в подрешетках А и В (при общей формуле кислородных перовскитов ABO_3). Видно, что в случае "разупорядочения" подрешетки В имеем большую скорость изменения $\frac{dR}{dx}$ зависимости ($Ba(Ti, Sn)O_3, Ba(Ti, Zr)O_3$) чем в случае подрешетки А ($(Ba, Sr)TiO_3$). Если предположить, что концентрационная зависимость $R(x)$ в первую очередь обусловлена изменением гармонической поляризуемости $АНО \alpha^* = \frac{q^2}{a} (R = \beta N \alpha^* - I)$, то следует заключить о большой чувствительности относительно небольшим изменениям в подрешетке В (ионы Ti, Sn, Zr). Большую чувствительность значения параметра R при замещениях в подрешетке В можно связать также с предположением о том, что в СЭ типа $BaTiO_3$ сегнето-

активное колебание определено в основном относительным движением октаэдров и ионов В /2, 29/. При этом очевидно, что свойства ионов В гораздо более существенно определяют характеристики данного колебания чем свойства ионов А. При этом немаловажную роль могут играть также электронные эффекты, ибо, как это было показано в § 3, значения α^* , следовательно и R определяются также электронной поляризуемостью ионов.

В-третьих, весьма неожиданным является наблюдение более или менее выраженных максимумов $R(x)$ для СЭТР на основе $BaTiO_3$. Наличие последних находится вне пределов погрешности эксперимента, которые влияют только на местоположение максимумов на шкале концентрации. Интерпретация этого результата уже выходит за рамки модели АНО и требует более глубокого микроскопического рассмотрения СЭТР.

Концентрационная зависимость параметра G , являющегося приведенной мерой ангармоничности сегнетоактивного колебания, обладает монотонным характером. При этом для всех систем СЭТР понижение температуры T_0 сопровождается ростом значений параметра G .

В случае систем $Ba(Ti,Sn)O_3$, $Ba(Ti,Zr)O_3$ в исследованном интервале концентраций $G(x)$ линейная, характеризующая рост значений G с концентрацией $BaSnO_3$, $BaZrO_3$. Привлекает внимание отличие поведения $G(x)$ в системах $(Ba,Sr)TiO_3$ и $(Pb,Sr)TiO_3$, что, по-видимому, подчеркивает различие физических свойств исходных компонент ($BaTiO_3$,

PbTiO_3), для которых трактовка сегнетоактивных колебаний существенно различается /2, 29/.

На рис. 8-5 в координатах $R(T_0)$ приведена совокупность полученных результатов изучения перовскитовых СЭТР, позволяющая очень наглядно сопоставить все основные характеристики веществ: $T_0(x)$, $\Theta(x) = 3 C_W^{-1}(x)$, $R(x)$ (концентрации x явно не указываются, их можно найти по таблице 8-1).

Для сравнения приведены также соответствующие характеристики CaTiO_3 (по данным работы /13/ $C_W = 0,42 \cdot 10^5$ град, $T_0 = -84^\circ\text{K}$; $R = -0,6 \cdot 10^{-2}$, $\Theta = 7,13 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$). В этой связи наглядно демонстрируется, что значение параметра T_0 обобщенного закона КВ практически служит индикатором выполнения условий $R > 0$, $R < 0$. Если имеем $T_0 > 0^\circ\text{K}$, последнее означает $R > 0$ и возможность наличия СЭФП (при этом ничего не говорится о реальном наличии ФП, а также его конкретных особенностях - четкий ФП (I, II рода), размытый, осложнен эффектами низких температур и т. д.).

Приведенный рисунок еще раз демонстрирует эффективность исследования различных СЭ - простых химических соединений и СЭТР на базе модели АНО, позволяющего провести простой, четкий и физически достаточно содержательный анализ всей совокупности перовскитовых СЭ. По-видимому, представляет значительный интерес в будущем еще дополнить приведенную "карту" рассмотренных характеристик данными о других представителях СЭ.

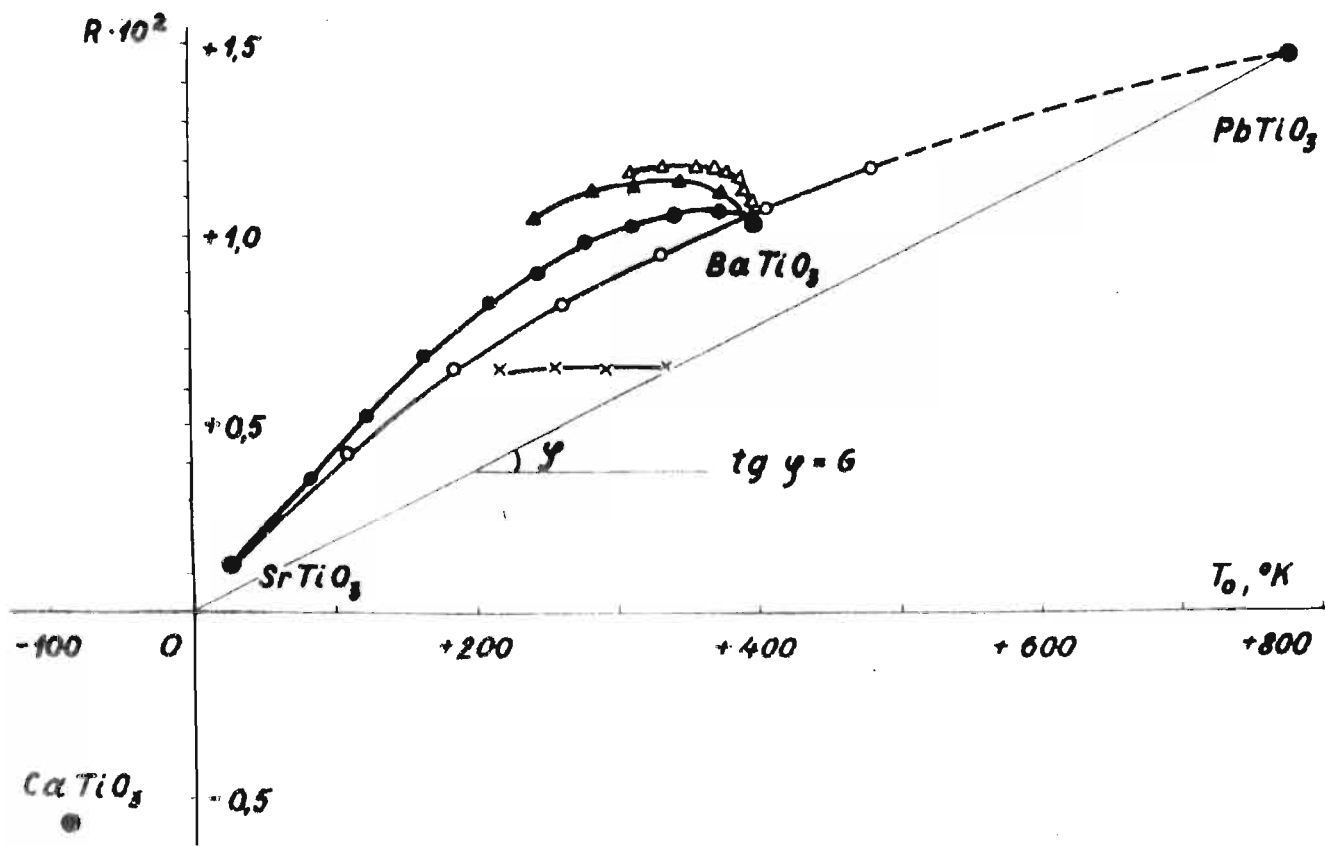


Рис. 9-5 Совокупность результатов изучения зависимостей $T_0(x)$, $\theta(x) = 30 \cdot 10^{-4}(x)$, $R(x)$ для исследованных перовскитовых СЭТР.

В заключении важно отметить еще следующее. Отличающиеся от СЭ-простых химических соединений нарушением в соответствующих подрешетках трансляционной симметрии и наличием в них статистического распределения разносортных ионов, СЭТР как и любые другие твердые растворы в принципе уже не соответствуют модели кристалла, принятой в классической динамической теории решетки. Поэтому, применяя основанную на рассмотрении динамики идеальной ионной решетки модель АНО для рассмотрения СЭТР, соответствующие величины этой модели (в первую очередь m , a , b) являются уже сложными эффективными величинами.

В настоящее время в области изучения динамики ионных твердых растворов уже достигнуты определенные успехи /III, II2/. Правда, последние как в экспериментальном, так и в теоретическом планах относятся в основном к твердым растворам классических ионных кристаллов типа $Na_{I-X}K_XCl$ и др., но в последнее время начинают появляться работы и в области СЭТР /II3/. При этом учет наличия твердого раствора определенной концентрации в случае изовалентных СЭТР практически реализуется путем рассмотрения концентрационной зависимости лишь квазиупругого взаимодействия ионов, при том обычно даже только для ее гармонической составляющей /II3/. (Последнее в рамках понятий модели АНО означает концентрационную зависимость величин a , b или только величины a).

Основными причинами слабого развития работ в области СЭТР является, по-видимому, особая сложность их строения

по сравнению с кристаллическими СЭ - простыми химическими соединениями. Во-первых, это упомянутая уже выше особая сложность атомарного строения. Во-вторых, это наличие специфической субмакроструктуры образцов СЭТР в виде поликристаллов, ибо проблема синтеза качественных монокристаллических СЭТР в подавляющем большинстве случаев пока еще не решена. В этой связи микроскопическое рассмотрение СЭТР в настоящее время фактически только начинается и пока еще не выходит из рамок самых простейших предположений. Этим фактически обосновывается проведенное выше весьма общее по характеру рассмотрение СЭТР на базе модели АНО, которое по мере развития более адекватных микроскопических представлений может соответственно углубляться и уточняться. При этом очень большую роль, по-видимому, будет играть развитие непосредственных экспериментальных исследований динамики решетки СЭТР.

§9. Термодинамическое рассмотрение концентрационной зависимости значений параметров обобщенного закона Кюри-Вейсса

Полученные в настоящей работе концентрационные зависимости значений параметров обобщенного закона КВ наряду с их микроскопической интерпретацией в рамках модели АНО (§8) представляют ценный материал также для макроскопического (термодинамического) рассмотрения СЭТР. Последнее имеет весьма существенное значение, ибо, как это уже отмечалось во введении, развитие феноменологической те-

ории СЭТР в настоящее время ограничено в основном из-за отсутствия достаточно надежной и полной эмпирической информации.

А. Феноменологическая теория сегнетоэлектрических твердых растворов

В настоящее время термодинамическое рассмотрение СЭТР целиком базировано на результатах развитии классической теории ЛГД в предположении о том, что коэффициенты разложения термодинамических функций зависят от концентрации. Следовательно, рассматриваются точечные ФП и поэтому соответствующие результаты относятся лишь к четким СЭФП, для которых обычно $C_w = C'_w$, $T_0 = T'_0$. При этом на основе рассмотрения имеющегося весьма небольшого количества работ (всего двух авторов /8, 10/) следует указать два варианта феноменологического построения термодинамического потенциала или свободной энергии СЭТР.

Во-первых, это формальный подход, заключающийся в непосредственном постулировании концентрационных зависимостей указанных коэффициентов /10/. При этом рассматривается концентрационная зависимость только коэффициента квадратичного члена разложения α , (однако именно последнее и важно в рамках настоящей работы) и в различных конкретных вариантах представления этой зависимости развивается т. н. примесная идеология, рассматривающая наличие СЭТР как результат добавки к основной компоненте примеси

другой компоненты с концентрацией x .

В первых вариантах теории пренебрегается концентрационной зависимостью постоянной КВ C_w и учитывается только концентрационная зависимость температуры КВ T_0 . (С точки зрения анализа концентрационных зависимостей $C_w(x)$, $T_0(x)$ случаи ФП I и II рода ничем не отличаются, поэтому рассмотрим выражения, полученные для ФП II рода; где $T_0 = T_c$, так как в случае ФП I рода автор не употребляет представление коэффициента $\alpha(T)$ через T_0).

При этом согласно /10, II4, II5/ имеем

$$\alpha(T, x) = \alpha_w (T - T_0) + \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 \quad (9-1)$$

$$C_w^{-1}(x) = C_w^{-1} = \frac{\alpha_w}{2\pi} = const \quad (9-2)$$

$$T_0(x) = T_0 - \frac{\alpha_1}{\alpha_w} x - \frac{\alpha_2}{\alpha_w} x^2 \quad (9-3)$$

где C_w , T_0 - соответственно постоянная и температура КВ основной компоненты СЭТР, Концентрация x пробегает все значения от 0 до 1. Как видно, постулат (9-1) по сути дела постулат концентрационной зависимости значений C_w и T_0 (9-2, 9-3), поэтому теория фактически исходит из эксперимента, подбирая соответствующую аппроксимацию зависимостей $C_w(x)$, $T_0(x)$.

Из-за несоответствия эксперименту положения (9-2) было развито другое представление $\alpha(T, x)$ с учетом концентрационной зависимости C_w /10, II6/:

$$\alpha(T, x) = \alpha_w (1 + \alpha_s x) (T - T_0) + \alpha_3 x \quad (9-4)$$

$$C_w^{-1}(x) = \frac{\alpha_w}{2\pi} (1 + \alpha_s x) = C_w^{-1} (1 + \alpha_s x) \quad (9-5)$$

$$T_0(x) = T_0 - \frac{\alpha_3 x}{\alpha_w (1 + \alpha_s x)} \quad (9-6)$$

При этом имеем линейную концентрационную зависимость обратного значения постоянной КВ $C_w^{-1}(x)$ и определенно нелинейную зависимость $T_0(x)$. Однако и это положение собственно не соответствует эксперименту, ибо $C_w^{-1}(x)$ носит нелинейный характер (см. §7, рис. 7-4). Очевидно, последовательно развивая указанный подход, можно далее ввести члены высших степеней концентрации и в конце концов добиться удовлетворительного согласия с экспериментом.

Таким образом, независимо оперируя определенными частями представления $\alpha(T, x)$ (одной-действующей на значение C_w , другой - на значение T_0), в теории фактически постулируются различные концентрационные зависимости значений параметров C_w и T_0 в системах СЭТР. Последние - по сути дела - аппроксимирующие экспериментально обнаруженные зависимости выражения. Поэтому ясно, что рассмотренный подход существенно нуждается в экспериментальных данных по изучению закона КВ, ибо они собственно лежат в основе построения термодинамического потенциала СЭТР и дальнейшего рассмотрения концентрационных зависимостей других свойств, выражающихся через коэффициент $\alpha(T, x)$.

Другое, гораздо менее формальное рассмотрение СЭТР представляет собой построение свободной энергии СЭТР в форме разложения теории ЛГД, исходя из ее выражений (также в рамках теории ЛГД) для каждой из отдельных компонент, но при этом различным образом учитывая их неаддитивность при образовании твердого раствора. Развитие этого подхода уже само по себе приводит к определенным концентрационным зависимостям коэффициента $\alpha(T, x)$, сравнение которых с экспериментом позволяет судить об адекватности использованных в теории положений.

Примером подобного анализа с целью установления феноменологических выражений для концентрационной зависимости значений параметров S_w и T_0 является работа /8/. Однако в ней рассматриваются лишь два частных случая общего подхода, поэтому целесообразно обсудить последовательно в порядке усложнения также другие варианты.

Проводя обзор вопросов, связанных с термодинамикой различных растворов (рассмотрения их, к сожалению, весьма конспективные, разрозненные по различным источникам), в настоящее время можно установить вполне определенную классификацию последних на основе анализа построения их свободной энергии $F = U - TS$ (U - внутренняя энергия, S - энтропия, T - температура раствора).

В зависимости от различных предположений относительно аддитивности внутренней энергии и энтропии отдельных компонент при образовании раствора, различают следующие четыре типа растворов (твердых растворов).

I. Идеальный твердый раствор /8, II7, II8, II9, I20/

$$U = U_1x + U_2 (1 - x) \quad (9-7)$$

$$S = S_1x + S_2 (1 - x) + S_{CM}^{ИД} \quad (9-8)$$

$$S_{CM}^{ИД} = -k [x \ln x - (1-x) \ln (1-x)] \quad (9-9)$$

где x - концентрация первой компоненты раствора; U_1 , U_2 , S_1 , S_2 - внутренние энергии и энтропии первой и второй компоненты в отдельности; $S_{CM}^{ИД}$ - энергия смешения (конфигурационная) идеального раствора, совпадающая с соответствующим значением для смеси идеальных газов.

Следовательно, идеальный твердый раствор характеризуется полной аддитивностью энергий (и объемов), тогда как для энтропии, разумеется, нельзя предполагать существование такой аддитивности.

При этом для свободной энергии твердого раствора имеем:

$$\begin{aligned} F = U - TS &= U_1x + U_2(1-x) - TS_1x - TS_2(1-x) - TS_{CM}^{ИД} = \\ &= F_2 + (F_1 - F_2)x - TS_{CM}^{ИД} \end{aligned} \quad (9-10)$$

II Регулярный твердый раствор /8, II8, II9, I20/

$$U = U_1x + U_2(1 - x) + Ax(1 - x) \quad (9-11)$$

$$S = S_1x + S_2(1 - x) + S_{CM}^{ИД} \quad (9-12)$$

где A - некоторая характерная для конкретного раствора величина. Вследствие учета (путем введения члена $Ax(1-x)$) энергии образования раствора, внутренняя энергия уже не аддитивна, в то же время как энтропия раствора такая же, как для идеального раствора. Свободная энергия раствора при этом

$$F = F_2 + (F_1 - F_2)x + Ax(1 - x) - TS_{CM}^{ид} \quad (9-13)$$

III Атермический твердый раствор /II9, I20/

$$U = U_1x + U_2(1 - x) \quad (9-14)$$

$$S = S_1x + S_2(1 - x) + S_{CM}^{ат} + S_{CM}^{ид} \quad (9-15)$$

$$S_{CM}^{ат} = - Bx(1 - x) \quad (9-16)$$

где $S_{CM}^{ат}$ - добавочная по отношению к энтропии идеального раствора энтропия образования раствора, феноменологически представляющаяся выражением $[-Bx(1-x)]$. Внутренние энергии аддитивны как в случае идеального раствора. Следовательно:

$$F = F_2 + (F_1 - F_2)x + Bx(x - 1) - TS_{CM}^{ид} \quad (9-17)$$

IV Нерегулярный (также неидеальный, реальный, атермически-регулярный) твердый раствор /II9, I20/

$$U = U_1x + U_2(1 - x) + Ax(1 - x) \quad (9-18)$$

$$S = S_1x + S_2(1 - x) + S_{\text{ИД}}^{\text{СМ}} - Bx(1 - x) \quad (9-19)$$

$$F = F_2 + (F_1 - F_2)x + Ax(1-x) + BTx(1-x) - TS_{\text{СМ}}^{\text{ИД}} \quad (9-20)$$

Этот тип растворов является наиболее общим, и, по-видимому, наиболее близким к действительно реально существующим твердым растворам. Как это будет показано ниже, результаты изученных в настоящей работе СЭТР указывают на принадлежность последних именно к этому термодинамическому типу растворов.

Рассмотрим, используя идеологию подхода работы /8/, последовательно все рассмотренные случаи предполагаемых твердых растворов, устанавливая соответствующие им концентрационные зависимости значений параметров закона КВ. (В указанной работе рассмотрены идеальный и регулярный твердые растворы, мы же рассмотрим сразу наиболее общий случай - нерегулярный твердый раствор).

Свободные энергии отдельных компонент представляются согласно теории ЛГД. При этом, поскольку нас интересуют собственно только коэффициент квадратичного члена разложения свободной энергии СЭТР, не играют роль члены высших порядков разложения и их можно вообще не писать (в этой связи для получаемых ниже выражений нет различия между ФП I и II рода).

$$F_1 = F_{10} + \alpha_{w1} (T - T_{01}) P^2 + \dots \quad (9-21)$$

$$F_2 = F_{20} + \alpha_{w2}(T - T_{02})P^2 + \dots \quad (9-22)$$

Важным моментом является положение о возможном представлении также и величин А, В в виде разложения по степеням Р и ограничении членами второй степени:

$$A = A_0 + r'P^2 + \dots \quad (9-23)$$

$$B = B_0 + t'P^2 + \dots \quad (9-24)$$

Подставляя (9-21, 9-22, 9-23, 9-24) в (9-20) и группируя коэффициенты при P^2 (остальные члены включая в F_0), имеем:

$$\begin{aligned} F &= F_0 + [\alpha_{w2}(1-x) + \alpha_{w1}x + t'x(1-x)] \cdot [T - \\ &- \frac{\alpha_{w2}T_{02}(1-x) + \alpha_{w1}T_{01}x - r'x(1-x)}{\alpha_{w2}(1-x) + \alpha_{w1}x + t'x(1-x)}] P^2 + \dots = \\ &= F_0 + \alpha_w(x) [T - T_0(x)] P^2 + \dots = \\ &= F_0 + \alpha(T, x) P^2 + \dots \end{aligned} \quad (9-25)$$

Таким образом получена концентрационная зависимость коэффициента $\alpha(T, x)$ распространенной на случай СЭП теории ЛГД, следовательно и значений C_w и T_0 для наиболее общего типа твердых растворов - нерегулярного твердого раствора. С учетом того, что $\frac{\alpha_{w1}}{2\pi} = C_{w1}^{-1}$, $\frac{\alpha_{w2}}{2\pi} = C_{w2}^{-1}$, $\frac{\alpha_w(x)}{2\pi} = C_w^{-1}(x)$ и вводя обозначения

$$r = \frac{r'}{2\pi}, \quad t = \frac{t'}{2\pi}, \quad \text{имеем}$$

$$C_w^{-1}(x) = C_{w2}^{-1} + x(C_{w1}^{-1} - C_{w2}^{-1}) + tx(1 - x) \quad (9-26)$$

$$T_o(x) = \frac{T_{o2}C_{w2}^{-1} + (T_{o1}C_{w1}^{-1} - T_{o2}C_{w2}^{-1})x - rx(1 - x)}{C_{w2}^{-1} + x(C_{w1}^{-1} - C_{w2}^{-1}) + tx(1 - x)} \quad (9-27)$$

Из общих зависимостей (9-26, 9-27) легко получить соответствующие выражения для всех остальных типов твердых растворов.

I Идеальный твердый раствор ($t = 0, r = 0$):

$$C_w^{-1}(x) = C_{w2}^{-1} + x(C_{w1}^{-1} - C_{w2}^{-1}) \quad (9-28)$$

$$T_o(x) = \frac{T_{o2}C_{w2}^{-1} + (T_{o1}C_{w1}^{-1} - T_{o2}C_{w2}^{-1})x}{C_{w2}^{-1} + x(C_{w1}^{-1} - C_{w2}^{-1})} \quad (9-29)$$

II Регулярный твердый раствор ($t = 0$):

$$C_w^{-1}(x) = C_{w2}^{-1} + x(C_{w1}^{-1} - C_{w2}^{-1}) \quad (9-30)$$

$$T_o(x) = \frac{T_{o2}C_{w1}^{-1} + (T_{o1}C_{w1}^{-1} - T_{o2}C_{w2}^{-1})x - rx(1 - x)}{C_{w2}^{-1} + x(C_{w1}^{-1} - C_{w2}^{-1})} \quad (9-31)$$

III Атермический твердый раствор ($r = 0$):

$$C_w^{-1}(x) = C_{w2}^{-1} + x(C_{w1}^{-1} - C_{w2}^{-1}) + tx(1 - x) \quad (9-32)$$

$$T_0(x) = \frac{T_{02}C_{w1}^{-1} + (T_{01}C_{w1}^{-1} - T_{02}C_{w2}^{-1})x}{C_{w2}^{-1} + x(C_{w1}^{-1} - C_{w2}^{-1}) + tx(1-x)} \quad (9-33)$$

Имея выше приведенные зависимости, можно определить термодинамический тип изученных в настоящей работе СЭТР. Поскольку теория предполагает точечные СЭФП, сравнение ее выводов с экспериментом следует проводить только для СЭТР с четким ФП: $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$.

Б. Определение термодинамического типа твердых растворов $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$

Для общей иллюстрации вида теоретических зависимостей и их соотношения с экспериментальными, т. е. определения термодинамического типа СЭТР, на рис. 9-I приведен пример анализа системы $(Ba, Sr)TiO_3$. Точками указываются экспериментальные значения $C_w^{-1}(x)$ и $T_0(x)$, непрерывными линиями - соответствующие теоретические зависимости. (Значения параметров t и r определялись путем "привязывания" теоретической зависимости к экспериментальной при $x = 0,5$). Как видно, зависимость $C_w^{-1}(x)$ хорошо соответствует атермическому СЭТР, зависимость $T_0(x)$ - регулярным СЭТР. Одновременно обе зависимости хорошо описываются лишь в рамках представлений нерегулярного (атермически-регулярного) СЭТР. К аналогичному заключению приходим также в случае рассмотрения системы СЭТР $(Pb, Sr)TiO_3$. Однако следует учесть, что

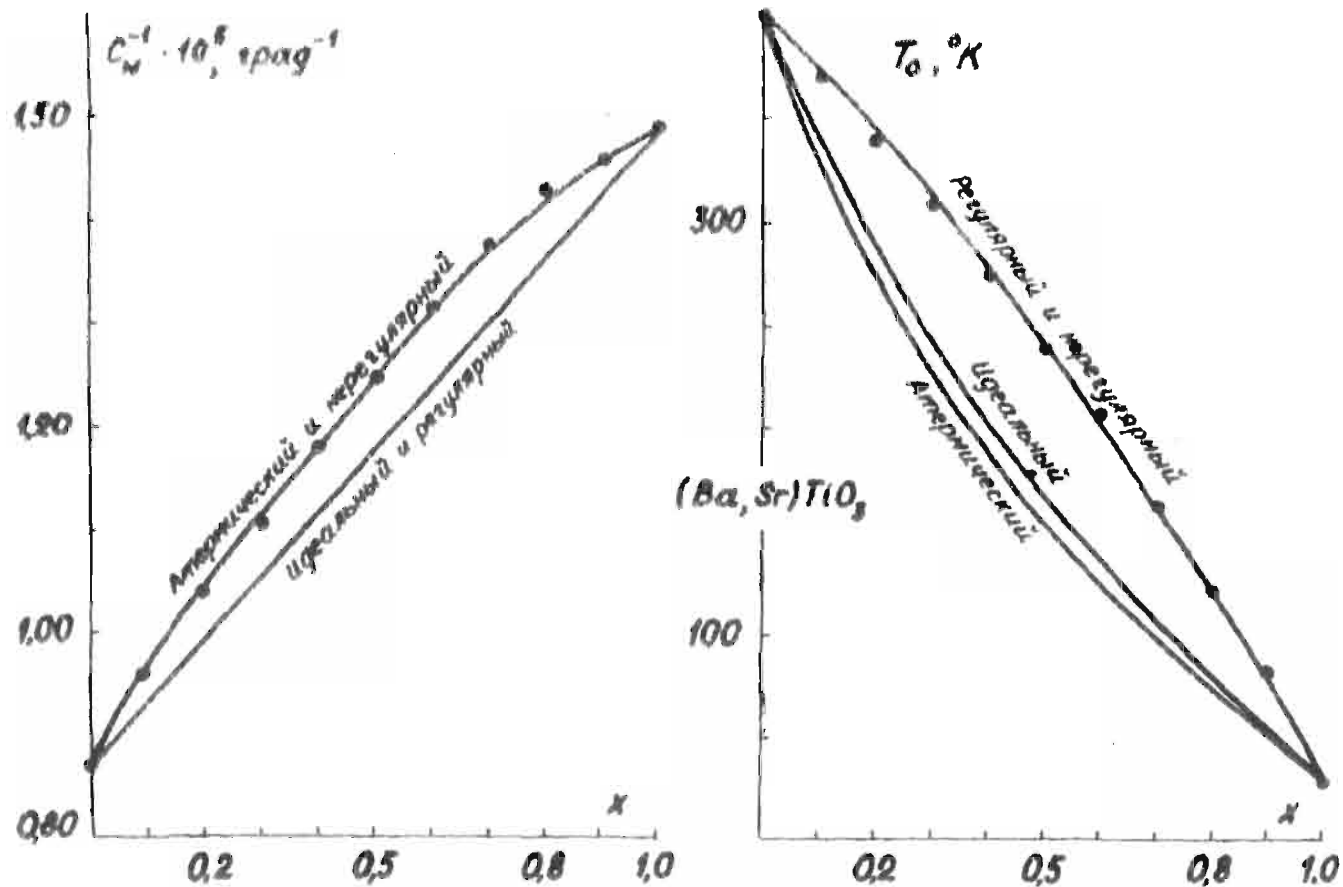


Рис. 9-I Сравнение теоретических зависимостей $C_W(x)$ и $T_0(x)$ разного термодинамического типа твердых растворов с экспериментальными на примере системы СЭТР $(Ba, Sr)TiO_3$.

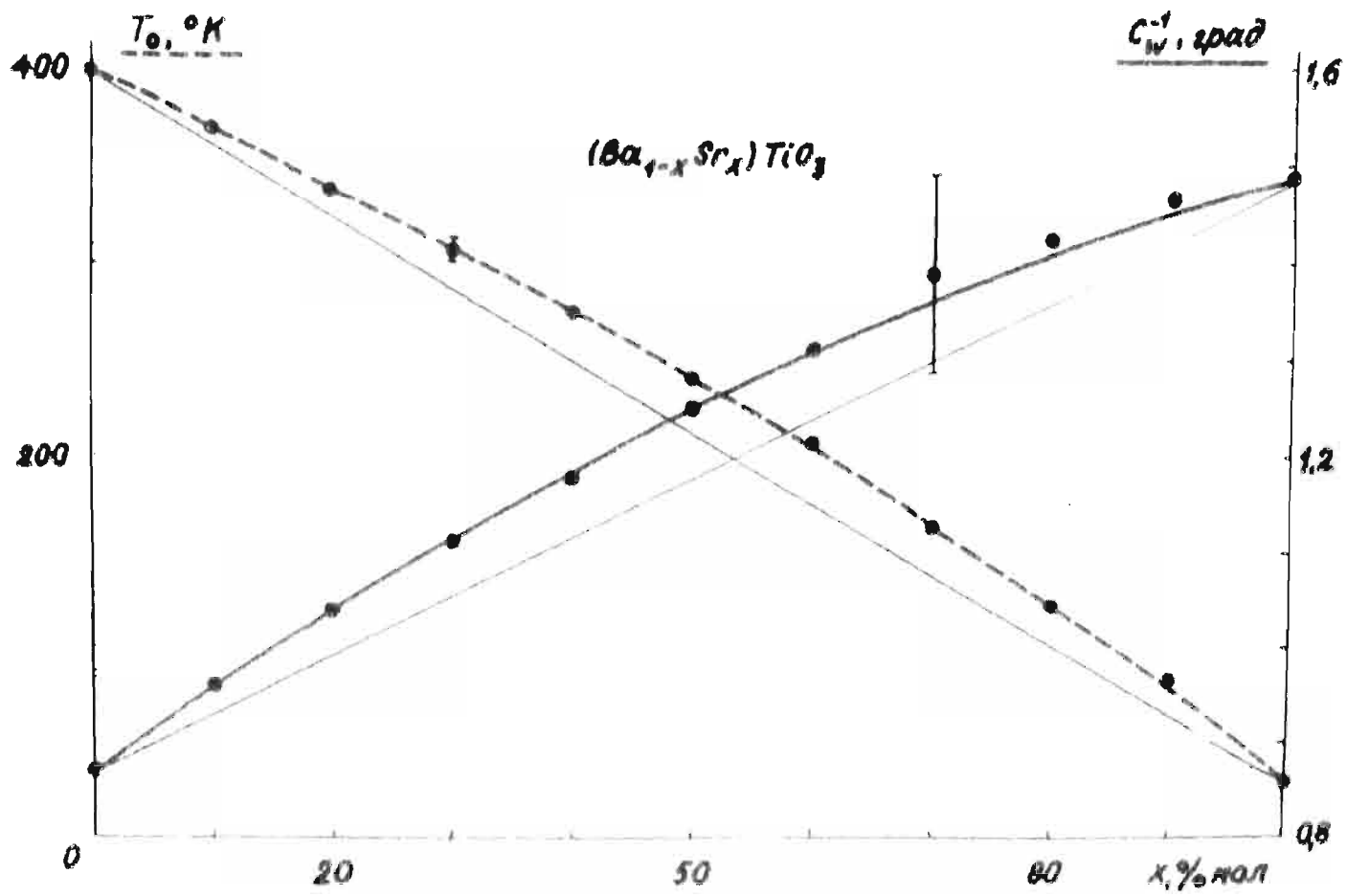


Рис. 9-2 Иллюстрация возможности представления системы СЭТР $(Ba,Sr)TiO_3$ как системы нерегулярных твердых растворов.

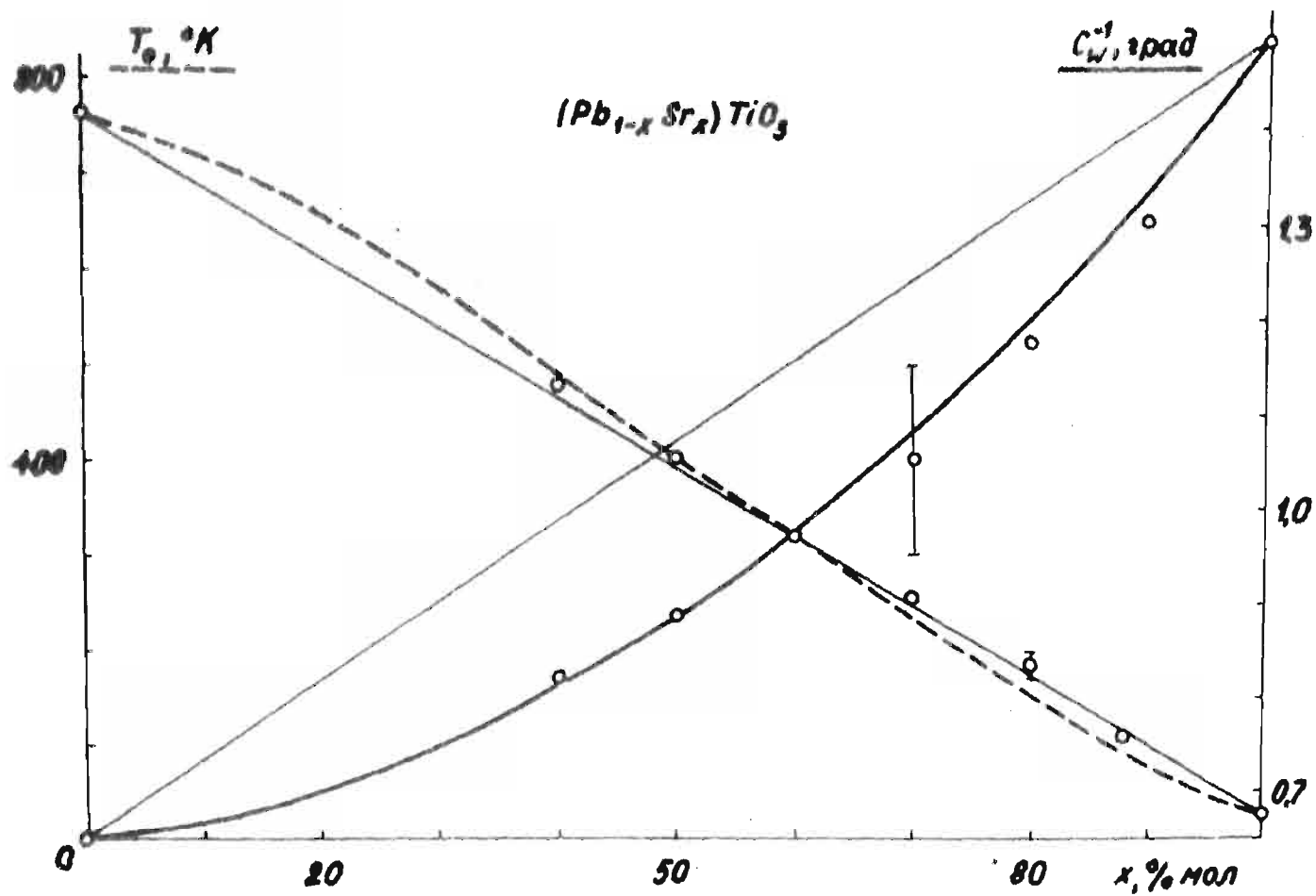


Рис. 9-3 Иллюстрация возможности представления системы СЭТР $(Pb, Sr)TiO_3$ как системы нерегулярных твердых растворов.

аппроксимация экспериментальных зависимостей $C_w^{-1}(x)$, $T_0(x)$ теоретическими (9-26, 9-27) из-за отсутствия данных в области больших концентраций титаната свинца при этом менее убедительна. (Кстати, характер экспериментальных зависимостей в этом случае существенно отличается от СЭТР $(Ba, Sr)TiO_3$).

Результаты, иллюстрирующие возможность представления обеих указанных систем СЭТР как нерегулярных твердых растворов, приведены на рис. 9-2 и 9-3.

В заключение необходимо указать также на первую работу в области микроскопического рассмотрения проблемы концентрационной зависимости коэффициента $\alpha(T, x)$ /9/ и провести сравнение ее результатов с вышеизложенными. Анализ полученных в этой работе результатов показывает, что они в точности соответствуют идеальному и регулярному раствору. Как следует из сравнения с экспериментом, перовскитовые СЭТР систем $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$ не являются идеальными или регулярными твердыми растворами, вследствие чего результаты их микроскопического рассмотрения требуют дальнейшего уточнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая изложение проведенной диссертационной работы, кратко резюмируем его.

Первая глава посвящена обсуждению теоретических вопросов изучения диэлектрической проницаемости в неполярной фазе СЭ.

Рассмотрение начинается с обсуждения вопросов применимости феноменологической теории ЛГД и классического закона КВ для описания реальных, неидеализированных СЭФП (§1). Анализируется понятие области фазового перехода (ОФП) и указывается на целесообразность четкого разграничения трёх основных состояний вещества, претерпевающего СЭФП: полярного, неполярного и промежуточного в ОФП. Далее обсуждается содержательность представления $\epsilon(T)$ в неполярной фазе СЭ посредством "классического" закона КВ и делается заключение, что последний не является в одинаковой степени пригодным для всех перовскитовых СЭ и наряду с теорией ЛГД имеет физический смысл лишь в случае рассмотрения реальных СЭФП с узкой ОФП (четких ФП). Подробно обсуждается вопрос соотношения "классического" $\epsilon(T) = C'_w(T - T'_0)^{-1}$ и "обобщенного" законов КВ $\epsilon(T) = \epsilon_L + C_w(T - T_0)^{-1}$, а также значений их характерных параметров C'_w , T'_0 и C_w , T_0 .

Микроскопическое рассмотрение проблемы начинается с обсуждения классической динамической теории сегнетоэлектричества (§2). Рассматривается эффект компенсации линейной

близко- и дальнедействующей сил в ионных кристаллах, вводится параметр компенсации указанных сил R . Анализируется способ представления обобщенного закона КВ путем постулирования температурной зависимости оптически активных колебаний.

Статистическое рассмотрение диэлектрической проницаемости (§3) содержит обсуждение модели ангармонического осциллятора (АО) типа смещений сегнетоактивных ионов и модели ангармонического нормального осциллятора (АНО), которая представляет собой дальнейшее соответствующее развитие классической динамической теории. Подробно анализируется модель АНО в аспекте теоретического установления зависимости $\epsilon(T)$. При этом вводится параметр ангармоничности сегнетоактивного нормального колебания θ и устанавливается однозначная взаимосвязь параметров модели R и θ с экспериментально определяемыми величинами - параметрами обобщенного закона КВ- C_w и T_0 . Рассматривается учет корреляционных эффектов, что позволяет провести качественное статистико-микроскопическое рассмотрение нелинейной зависимости $\epsilon^{-1}(T)$, соответствующей эмпирическому обобщенному закону КВ.

Во второй главе излагаются вопросы методики экспериментальных исследований.

На основе краткого обзора известных работ по экспериментальному определению $\epsilon(T)$ сформулируются требования, удовлетворение которых обязательно для изучения $\epsilon(T)$ в аспекте выполнения обобщенного закона КВ в неполярной фазе.

В этой связи обосновывается необходимость применения СВЧ техники эксперимента для определения $\epsilon(T)$ поликристаллических СЭ и дается краткий обзор соответствующих СВЧ методик исследования (§4).

Центральное место отведено изложению основных оригинальных результатов, полученных автором при изучении СВЧ методов исследования СЭ (§5). Кратко характеризуя современное состояние в области методики СВЧ исследований СЭ вообще, более подробно рассматривается метод короткого замыкания (КЗ): общий случай с применением диэлектрического трансформатора (ДТ) сопротивления и его резонансная модификация - метод резонанса короткозамкнутого отрезка передающей линии (РОПШ-К). Наряду со систематизированным изложением основных уравнений и расчетных формул, значительное место уделено анализу погрешностей и практических возможностей методов. Приводятся соответствующие численные оценки на основе моделирования типичных экспериментальных ситуаций на ЭВМ. Показывается, что метод КЗ с ДТ является сложным методом определения $\epsilon(T)$ СЭ и часто не обеспечивает необходимую точность получаемых результатов. Выявляя значительные преимущества метода РОПШ-К, проанализирована корректность основных уравнений и расчетных формул метода, оценены методические и экспериментальные погрешности, а также рассчитаны пределы применимости этого метода в случае больших диэлектрических потерь. Излагается предложенный автором комбинированный способ измерения с дискретной перестройкой частоты, не требующий

дорогой аппаратуры и значительно снижающий затраты времени при исследовании $\varepsilon(T)$ в неполярной фазе СЭ.

В заключении главы (§6) обсуждается техника обработки непосредственных результатов измерений. Наряду с графическими способами анализа $\varepsilon(T)$ предлагается примененный в настоящей работе метод численной аппроксимации на ЭВМ. Наконец, рассматривается необходимость введения коррекции значений параметров ε_L и C_w из-за наличия некоторой пористости поликристаллических образцов СЭ.

Третья глава содержит изложение полученных в работе экспериментальных результатов.

Приводятся краткая характеристика аппаратуры и условий исследования $\varepsilon(T)$, подготовки и контроля качества измеряемых образцов, а также точности соответствующих измерений. Первую совокупность данных образуют результаты изучения СЭТР с четким СЭФП: $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$. Вторая приводимая совокупность - результаты исследования СЭТР с размытым СЭФП: $Ba(Ti, Sn)O_3$, $Ba(Ti, Zr)O_3$, $(Bi_{2/3}, Sr)TiO_3$ и $Pb(Mg, Ni)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (§7).

Для всех систем и разных концентраций СЭТР приводятся определенные в широком температурном интервале зависимости $\varepsilon^{-1}(T)$. На основе данных обработки исходных зависимостей

$\varepsilon(T)$ приводятся также совокупность зависимостей $[\varepsilon(T) - \varepsilon_L]^{-1}$, прямолинейность которых в неполярной фазе СЭТР служит наглядным свидетельством четкого (в пределах погрешности эксперимента) выполнения обобщенного закона КВ.

Для всех систем исследованных СЭТР приводятся достаточно надежно установленные концентрационные зависимости значений параметров обобщенного закона КВ.

Поведение зависимостей $[\xi(T) - \xi_1]^{-1}$ в предполагаемой области размытого СЭФП указывает на отклонение от обобщенного з. КВ. Соответствующими графическими построениями показывается, что в этой области зависимость $\xi^{-1}(T)$ следует квадратичному закону типа $\xi^{-1}(T) = A + B(T - T_M)^2$ только в случае СЭТР сложного состава $Pb(Mg, Ni)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. Наконец, приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии эффекта обращения соотношения температур КВ T_0 и T_M для СЭТР с размытым СЭФП.

Основываясь на обсужденной в главе I возможности исследования концентрационных зависимостей микропараметров R , θ по определенным экспериментально концентрационным зависимостям параметров C_w, T_0 , приводятся результаты расчета R и θ для изученных в работе систем СЭТР (§8). Для СЭТР на основе титаната бария показана большая чувствительность изменений значений параметра R при замещении ионов в подрешетке катионов титана чем в подрешетке бария. Отмечается также различный характер поведения R в системах $(Ba, Sr)TiO_3$ и $(Pb, Sr)TiO_3$. Наконец, приводится совместное графическое представление концентрационных зависимостей всех рассматриваемых параметров R, θ, C_w, T_0 , позволяющее провести наглядное их сравнение в отношении изменений состава и концентрации компонент СЭТР. (Указанному анализу не подвергались СЭТР сложного состава $Pb(Mg, Ni)_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, так как из-за присутствия в них не-

большого количества фазы со структурой типа пирохлора соответствующие экспериментальные данные являются лишь ориентировочными).

Далее (§9) проведено рассмотрение концентрационных зависимостей параметров T_0 и C_w в аспекте их термодинамического описания и установления термодинамического типа исследованных СЭТР с четким СЭФП. Путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими данными показывается невозможность описания экспериментальных зависимостей на основе представления изученных СЭТР в качестве идеальных, регулярных или атермических твердых растворов. На основе более подробного анализа данных СЭТР системы $(Ba, Sr)TiO_3$ устанавливается, что экспериментально обнаруженные концентрационные зависимости значений параметров C_w и T_0 могут быть хорошо описаны на базе рассмотрения нерегулярного (регулярно-атермического) термодинамического типа твердых растворов.

На основе полученных результатов можно сформулировать следующие основные выводы:

I. Впервые надежно установлено, что для температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ перовскитовых сегнетоэлектриков (химических соединений и твердых растворов) в неполярной фазе выполняется обобщенный закон Кюри - Вейсса $\epsilon(T) = \epsilon_L + C_w (T - T_0)^{-1}$ независимо от конкретных особенностей сегнетоэлектрического фазового

перехода (четкий, размытый).

Показано, что для изученных систем сегнетоэлектрических твердых растворов имеет место монотонная концентрационная зависимость параметров обобщенного закона Кюри-Вейсса - C_w, T_0 . Величина параметра $\epsilon_c = 35 \pm 15$ и в пределах погрешности эксперимента не зависит от состава и концентрации компонентов твердых растворов.

2. Вблизи максимума зависимости $\epsilon(T)$, связанного с наличием сегнетоэлектрического фазового перехода, наблюдается отклонение от обобщенного закона Кюри-Вейсса. Температура, при которой начинается это отступление, может служить для определения верхней границы области фазового перехода. Для системы $Pb(Mg_{1-x}Ni_x)NbO_3$ выше максимума $\epsilon(T_M)$ в области фазового перехода установлена пригодность выражения типа $\epsilon^{-1}(T) = A + B(T - T_M)^2$. Для остальных изученных в работе систем это выражение оказалось недействительным.

3. В рамках статистической модели ангармонического нормального осциллятора можно установить однозначную связь между микроскопическими характеристиками модели (параметр компенсации линейной близко- и дальнедействующей сил R и параметр ангармоничности θ) и экспериментально определенными величинами (параметры обобщенного закона Кюри-Вейсса - C_w, T_0). Последнее позволяет осуществить микроскопическую интерпретацию величин C_w^{-1} и $T_0 \cdot C_w^{-1}$, а также дает возможность экс -

периментальной оценки значений микропараметров R , G . С учетом корреляционных поправок указанная модель в настоящее время представляет собой микроскопическую основу для анализа эмпирического обобщенного закона Кюри-Вейсса.

4. Термодинамическое описание концентрационных зависимостей значений параметров обобщенного закона Кюри-Вейсса в случае четких фазовых переходов может быть осуществлено на базе феноменологического построения свободной энергии твердых растворов в виде разложения Ландау-Гинзбурга-Девоншира. Исходя из свободных энергий для отдельных компонент и учитывая их неаддитивность при образовании твердых растворов, можно установить термодинамическую классификацию сегнетоэлектрических твердых растворов. Сравнение теории с экспериментом указывает принадлежность сегнетоэлектрических твердых растворов систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ и $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ к термодинамическому типу нерегулярных твердых растворов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А. и др.
Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., "Наука", 1971.
2. Желудев И. С. Основы сегнетоэлектричества. М., "Атомиздат", 1973.
3. Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М., "Наука", 1973.
4. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., "Мир", 1965.
5. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. М., "Мир", 1970.
6. Сонин А. С., Струков Б. А. Введение в сегнетоэлектричество. М., "Высшая школа", 1970.
7. Фрицберг В. Я. В кн.: Титанат бария. М., "Наука", 1973, с. 86 - 93.
8. Janovec V. Proc. of the International Meeting on Ferroelectricity, Prague, 1966, vol. I, p. 172 - 175.
9. Зайцев Р. О. ФТТ, 1973, т. 15, № 6, с. 1874 - 1882.
10. Юркевич В. Э., Ролов Б. Н. Термодинамика твердых растворов с сегнетоактивной подсистемой. Рига, изд-во ЛПУ им. П. Стучки, 1974, 185 с.
- II. Смоленский Г. А., Исупов В. А. ЖТФ, 1954, т. 24, вып. 8, с. 1375 - 1386.

12. Смоленский Г. А., Розгачев К. И. - ЖТФ, 1954, т. 24, вып. 10, с. 1751 - 1760.
13. Rupprecht G., Bell R. O. - Phys. Rev., 1964, v. 135, Nr. 3A, p. 748 - 752.
14. Bethe K. - Philips Res. Repts. Suppl. - 1970, Nr. 2.
15. Вакс В. Г. Препринт Ин-та Атомной энергии - 1877, М., 1969, 22 с.
16. Кириллов В. В., Исупов В. А. - "Известия АН СССР, сер. физ." 1969, т. 33, № 2, с. 313.
17. Пошлавко Ю. М., Цыкалов В. Г. - ФТТ, 1967, т. 9, вып. II, с. 3305 - 3310.
18. Холоденко Л. П. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков типа титаната бария. Рига, "Зинатне", 1971.
19. Ролов Б. Н., Юркевич В. Э. Теория фазовых переходов Ландау и ее применения. Рига, из-во ЛГУ им. П. Стучки, 1972, 176 с.
20. Кириллов В. В., Исупов В. А. - ФТТ, 1973, т. 15, № 8, с. 2502 - 2504.
21. Ролов Б. Н. Размытые фазовые переходы. Рига, "Зинатне", 1972.
22. Фишер М. Природа критического состояния. М., "Мир", 1968.
23. Craig P. P. - Phys. Lett., 1966, vol., 20, Nr. 2, p. 140 - 142.

24. Gonzalo I. A. - *Phys. Rev.*, 1966, vol. 144, p. 662.
25. Тараскин С. А. Канд. диссертация, Московский государственный ун-т, 1973.
26. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М., "Мир", 1969.
27. Кристофель Н. Н., Консия П. И. - В кн.: Титанат бария. М., "Наука", 1973, с. 11 - 19.
28. Берсукер И. Б., Вехтер Б. Г. - ФТТ, 1967, т. 9, № 9, с. 2652 - 2660.
29. Александров К. С., Зиненко В. И. Препринт института физики им. Л. В. Киренского СО АН СССР, ИФСО - 5Ф, Красноярск, 1972.
30. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков. Киев, из-во политех. ин-та, 1972.
31. Борн М., Хуан К. Динамическая теория кристаллических решеток. М., "Мир", 1956.
32. Косевич А. М. Основы механики кристаллической решетки. М., "Наука", 1972.
33. Браун В. Диэлектрики. М., изд-во иностр. лит., 1961.
34. Aizu K. - *Journ. Phys. Soc. Japan*, 1966, vol. 21, No. 7, p. 1240 - 1248.
35. Фрицберг В. Я. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, Рига, "Зинатне", 1971, с. 7 - 21.
36. Cochran W. - *Adv. of Phys.*, 1960, p. 387 - 423.
37. Поплавко Ю. М. - "Известия АН СССР, серия физическая", 1970, т. 34, № 12, с. 2573 - 2579.

38. Shirane G., Nathans R., Minkiewicz V. J. - Phys. Rev., 1967, v. 157, Nr. 2, p. 396 - 399.
39. Левич В. Г. Курс теоретической физики. М., "Физматгиз", 1962.
40. Ноздрев В. Ф., Сенкевич А. А. Курс статистической физики. М., "Высшая школа", 1969.
41. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., ИЛ, 1960.
42. Вонсовский С. В. Магнетизм. М., "Наука", 1971.
43. Смоленский Г. А., Козловский В. Х. - ЖТФ, 1953, т.23, вып. 3, с. 446 - 463.
44. Гинзбург В. Л. - ФТТ, 1960, т. 2, вып. 9, с. 2031 - 2044.
45. Kadanoff L. P. et. al. - Rev. Mod. Phys., 1967, v.39, Nr. 2, p. 395 - 431.
46. Андерсон П. - В кн.: Физика диэлектриков. М., из-во АН СССР, 1960, с. 290 - 296.
47. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. М., "Физматгиз", 1963.
48. Брок А. Я. Метод резонанса короткозамкнутого отрезка линии передачи для СВЧ исследований сегнетоэлектриков. Рига, изд-во ЛГУ им. Петра Стучки, 1972.
49. Powles J. G. - "Nature", 1948, v. 161, Nr. 4079, p.25.
50. Powles J. G., Jackson W. - Proc. IEE, 1949, v. 96, part 3, Nr. 43, p. 383 - 389.

51. Богданов С. В. Автореферат диссертации. ФИАН, 1952.
52. Иванов Н. В., Петров В. М. - "Изв. АН СССР, серия физ.", 1958, т. 22, № 12, с. 1524 - 1526.
53. Петров В. М. - ПТЭ, 1960, № 4, с. 118 - 122.
54. Лицаева Г. А., Сканави Г. И. - В лн.: "Физика диэлектриков", изд-во АН СССР, 1958, с. 124 - 128.
55. Яценко А. Ф. - Ученые записки физ-мат. фак. Ростовского н/Д университета, 1959, т. 46, № 7, с. 87-92.
56. Поцлавко Ю. М. - Изв. Киевского Политехнического ин-та, 1962, т. 40, с. 42 - 58.
57. Поцлавко Ю. М. - ЖЭТФ, 1962, т. 43, № 3(9), с. 800.
58. Поцлавко Ю. М. - ФТТ, 1962, т. 4, № 9, с. 2606.
59. Roberts S., Hippel A. - Journ. Appl. Phys., 1946, v. 17, Nr. 7, p. 610 - 616.

60. Малов Н. Н. - ЖЭТФ; 1946, т. 16, № 7, с. 607 - 613.
61. Бурдун Г. Д. - ЖТФ, 1950, т. 20, № 7, с. 813 - 821.
62. Жестков В. Ф., Сидоренко Е. Н. - "Электронная техника", серия 8 "Радиодетали", 1970, № 2(19), с. 135 - 141.
63. Lurio A., Stern E. - Journ. Appl. Phys., 1960, vol. 31, Nr. 10, p. 1805 - 1809.
64. Stanford A. L. - Phys. Rev., 1961, vol. 124, Nr. 2, p. 408.
65. Iwananagi H. - Journ. Phys. Soc. Jap., 1953, vol. 8, Nr. 4, p. 525 - 530.

66. Schmitt H. J. - Z. Angew. Phys., 1957, vol. 9, Nr. 3,
p. 107 - 111.
67. Benedict T. S., Durand J. L. - Phys. Rev., 1958, vol.
109, Nr. 4, p. 1091 - 1093.
68. Davis L., Rubin L. G. - Journal Appl. Phys., 1953,
vol. 24, Nr. 9, p. 1194 - 1199.
69. Либерман Э. А., Огурцов С. И., Жуков О. К. и др. -
Изв. АН СССР, сер. физ., 1969, т. 33, № 7,
с. 1182 - 1184.
70. Fousek J. Чехосл. физ. журн., 1958, т. 8, № 6,
с. 732 - 739.
71. Sharpe C. B., Brockus C. G. - J. Amer. Ceram. Soc.,
1960, v. 43, June, p. 302 - 305.
72. Демьянов В. В., Петров В. М., Соловьев С. П. - ИТЭ,
1968, № 1, с. 225.
73. Жестков В. Ф. - "Электронная техника", серия 8 "Радио-
детали", 1970, № 2(19), с. 129 - 134.
74. Ikegami S. - J. Phys. Soc. Japan, 1963, v. 18, Nr. 8,
p. 1203.
75. Nakamura E., Furuichi J. Phys. Soc. Japan, 1960, v. 15,
Nr. 11, p. 1955 - 1960.
76. Kaatz U. - Phys. Stat. Sol. (b), 1972, v. 50,
p. 537.
77. Бурсиан Э. В., Рычгорский В. В., Гершберг Я. Г. -
ФТТ, 1971, т. 13, № 2, с. 541 - 544.
78. Петров В. М., Крынецкая С. А., Букштам Б. М. - Изв.
ВУЗ-ов, 1971, № 9, с. 20 - 25.

79. Мироненко И. Г., Антонов Н. Н., Неженцев В. В. -
Изв. ЛЭТИ, 1968, вып. 64, с. 148 - 156.
80. Бурсиан Э. В., Шапкин В. В., Баранов А. Ф. и др. -
Уч. записки Ленинградского госуд. педагогич. ин-та
им. А. И. Герцена, 1967, т. 384, вып. 3, с. 3 - 13.
81. Поплавко Ю. М., Языцкий Б. Я. - ПТЭ, 1967, № 4, с. 144.
82. Цыкалов В. Г., Поплавко Ю. М. - "Изв. АН СССР, сер.
физ.", 1969, т. 33, № 7, с. 1119 - 1122.
83. Некрасов М. М., Молчанов В. И., Поплавко Ю. М. - "Изв.
АН СССР, сер. физ.", 1969, т. 33, № 7, с. 1180-1182.
84. Молчанов В. И., Поплавко Ю. М. - "Изв. Вуз-ов, "Радио-
электроника", 1971, т. 24, № 2, с. 158 - 162.
85. Сканави Г. И., Липаева Г. А. - ЖЭТФ, 1956, т. 30, № 5,
с. 824.
86. Ширман Я. Д. Радиоволноводы и объемные резонаторы.
М., "Связи", 1959.
87. Егоров Ю. В. Частично заполненные прямоугольные
волноводы. М., "Сов. Радио", 1967.
88. Ефимов И. Е. Радиочастотные линии передачи. М.,
"Сов. Радио", 1964.
89. Мысковских И. П. Лекции по методам вычислений. М.,
"Физматгиз", 1962.
90. Вайсфлор А. Теория цепей и техники измерений в де-
циметровом и сантиметровом диапазонах. М., "Сов.
радио", 1961.

91. Бова Н. Т., Лайхтман И. Б. Измерение параметров волноводных элементов. Киев, "Техника", 1968.
92. Вербицкая Т. Н., Жданов Г. С., Веневцев Ю. Н. и др. - "Кристаллография", 1958, т. 3, вып. 2, с. 186 - 196.
93. Вербицкая Т. Н., Александрова Л. М., Синицина Л. С. - В кн.: Физика диэлектриков. Изд-во АН СССР, М., 1960.
94. Сканыви Г. И., Ксендзов Я. М., Тригубенко В. А. и др. - ЖЭТФ, 1957, т. 33, вып. (2(8)), с. 320 - 333.
95. Смоленский Г. А., Тарутин Н. П., Грудцин Н. П. - ЖТФ, 1954, т. 24, вып. 9, с. 1584 - 1593.
96. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., - ЖТФ, 1956, т. 26, вып. 2, с. 310 - 322.
97. Боков В. А. - ЖТФ, 1957, т. 27, вып. 8, с. 1784 - 1793.
98. Смоленский Г. А., Аграновская А. И. - ФТТ, 1959, т. 1, вып. 10, с. 1562 - 1572.
99. Kizaka S., Ikegami I., Sasaki H. - J. Phys. Soc. Japan, 1959, vol. 14, Nr. 12, p. 1680 - 1685.
100. Comfova P., Janoušek V., Novak I. - Czech. Journal of Phys., 1972, vol. B 22, Nr. 6, p. 485 - 489.
101. Фесенко Е. Г., Гавриляченко В. Г., Зароченцев Е. В. - "Известия АН СССР, сер. физ.", 1970, т. 34, № 12, с. 2541 - 2549.
102. Богданов С. В., Киселева К. В. - "Известия АН СССР, сер. физ.", 1964, т. 28, № 4, с. 636 - 642.
103. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И. - ФТТ, 1960, т. 2, вып. 11, с. 2906.

104. Фрицберг В. Я. - Канд. диссертация, Ленинградский ГИИ им. А. И. Герцена, 1961.
105. Круминь А. Э. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с. 155 - 204.
106. Clarke R., Burfoot I. C. Abstracts 3-rd international meeting on ferroelectricity, Edinburgh, September 1973, US.
107. Исупов В. А. - ЖТФ, 1956, т. 26, вып. 9, с. 1912-1916.
108. Diamond H. - J. Appl. Phys., 1961, vol. 32, p. 909
109. Ролов Б. Н. - "Известия АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук", 1966, № 6, с. 14 - 21.
110. Юркевич В. Э., Ролов Б. Н., Мартыщенко В. В. - Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1973, т. 195, с. 75 - 92.
111. Chang I. F., Mitra S. B. - Advances in Physics, 1971, vol. 20, Nr. 85, p. 359 - 404.
112. Зайцев Р. О. - ФТТ, т. 15, вып. 4, с. 1196 - 1205.
113. Pinczuk A. - Solid State Communications, 1973, vol. 12, p. 1035 - 1038.
114. Yurkevich V. E., Rolov B. N. - Phys. Stat. Sol., (b), 1972, vol. 52, p. 335 - 343.
115. Yurkevich V. E., Rolov B. N. - Phys. Stat. Sol. (b), 1972, vol. 52, p. 683 - 691.
116. Юркевич В. Э., Ролов Б. Н. - Учен. зап. ЛГУ им. П. Стучки, 1973, т. 195, с. 18 - 34.

- II7. Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика. М., "Мир", 1968, 219 с.
- II8. Кубо Р. Термодинамика. М., "Мир", 1970, с. 210.
- II9. Шапиронов М. И. Растворы. ФЭС, М., "Сов. энцикл.", 1965, т. 4, с. 363 - 368.
- II0. **Thermodynamic der Mischphasen. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1973.**
- II1. Шубников А. В., Желудев И. С., Константинова В. Л. и др. Исследование пьезоэлектрических текстур. М. - Л., изд. АН СССР, 1955, с. 132.

Основные материалы диссертации доложены на следующих семинарах и конференциях:

1. VI Всесоюзная конференция по сегнетоэлектричеству.

Рига, май 1968 г.

Брок А. Я. Исследование диэлектрической проницаемости твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ в диапазоне СВЧ выше точки Кюри. - Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по сегнетоэлектричеству. Рига, 1968, с. 162.

2. Всесоюзный семинар "Новые работы по теории и экспериментальным исследованиям сегнетоэлектриков". Москва, Физико-химический институт Л. Я. Карпова, апрель 1969 г.

3. VII Всесоюзная конференция по сегнетоэлектричеству.

Воронеж, январь 1971 г.

Брок А. Я. К вопросу о точности измерения комплексной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков в диапазоне СВЧ волноводными методами. - Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по сегнетоэлектричеству. Воронеж, 1970, с. 129 - 130.

4. Всесоюзный семинар "Спектроскопия диэлектриков и сегнетоэлектриков". Киев, апрель 1971 г.

Брок А. Я., Олехнович Р. Я., Татаре Э. А. Закон Кюри-Вейсса и дисперсия диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектриках перовскитного типа с размытым фазовым переходом. - Тезисы докладов Всесоюзного семинара по спектроскопии диэлектриков и сегнетоэлектриков. Киев, изд. Киевского Дома научно-техн. пропаганды, 1971, с. 26.

Изложение основных результатов работы содержится в следующих публикациях:

1. Брок А. Я. К вопросу о точности измерения комплексной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков в диапазоне СВЧ волноводными методами. - В кн.: Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. Рига, изд. ЛГУ им. П. Стучки, 1970, с. 116 - 142.
2. Брок А. Я., Вециле З, А. Концентрационная зависимость постоянной Кюри-Вейсса в поликристаллических твердых растворах системы $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках. Рига, "Зинатне", 1971, с. 109-115.
3. Брок А. Я. Метод резонанса короткозамкнутого отрезка линии передачи для СВЧ исследований сегнетоэлектриков. Рига, изд. ЛГУ им. П. Стучки, 1972, 147 с. с илл.
4. Fritzberg V. J., Brok A. J., Borman K. J. The main features of phase transitions in ferroelectric solid solutions of perovskite type.-Abstracts 3 rd International meeting on ferroelectricity, Edinburgh, 1973, U4.
5. Брок А. Я., Фрицберг В. Я., Такере З, А., Олехнович Р. Я., Тункун З. А. Экспериментальные результаты исследования обобщенного закона Кюри-Вейсса в системах твердых растворов со структурой типа перовскита. - Уч.зап. ЛГУ им. П. Стучки", 1974, т. 189, с. 5 - 46.
6. Fritzberg V. J., Brok A. J., Borman K. J. The main features of phase transitions in ferroelectric solid solutions of perovskite type. - "Ferroelectrics", 1974, vol. 7.

Диссертационная работа выполнена в Проблемной лаборатории физики сегнето- и пьезоэлектриков ЛГУ им. П. Стучки в течении 1968 - 1973 годов.

Автор считает приятным долгом выразить искреннюю благодарность научному руководителю работы, заведующему лабораторией доценту, кандидату физико - математических наук В . Я . Ф р и ц б е р г у за предложение интересной темы, неустанное внимание и поддержку в ее изучении.

Автор сердечно благодарит также своих ближайших коллег группы СВЧ исследований З . Т у н к у н а , З . Т а к е р е и Р . О л е х н о в и ч за ту добросовестность и отзывчивость, с которыми они помогли в решении отдельных вопросов работы.

Пользуясь возможностью, автор благодарит еще и всех других исследователей в разных лабораториях Советского Союза, в личных беседах с которыми он всегда имел возможность обсудить различные вопросы физики сегнетоэлектриков и техники СВЧ измерений.