

Г. Ж. ГРИНВАЛДС, В. И. ДИМЗА, С. С. ДИНДУН, А. Э. КАПЕНИЕКС,
 А. Н. РУБУЛИС, А. А. СПРОГИС, У. А. УЛМАНИС, Л. А. ШЕБАНОВ,
 А. Р. ШТЕРНБЕРГ, Р. ШТУМПЕ
 (Рига, СССР — Линц, Австрия)

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ

Введение. Прозрачная сегнетокерамика (ПСК) является перспективным материалом для создания ряда оптоэлектронных устройств (см., например, обзорную работу [1], а также [2—5]). Высокое оптическое качество и выраженные электрооптические свойства ПСК в значительной мере обуславливаются особенностями дефектной структуры материала (вакансии в подрешетках A , B и по кислороду, возможность внедрения ионов La в подрешетку B и т. д.) [1]. Однако важнейшая проблема — микроскопическая природа размытых фазовых переходов (ФП) в известной системе ПСК цирконата — титаната свинца, модифицированного лантаном ЦТСЛ $X/Y/Z$ ($La/Zr/Ti$), — все еще остается далеко не решенной.

Имеется представление о том, что в неупорядоченной параэлектрической матрице ЦТСЛ существуют дискретные области (микродомены, кластеры) размером $10-10^2$ нм, характеризующиеся упорядоченной структурой [6, 7], или области (≈ 1 нм) с ближним порядком [8]. Концепция размытого ФП в ЦТСЛ, основанная на наличии флуктуаций химического состава в микрообластях порядка $10-10^2$ нм, приводящих к распределению этих областей по температурам перехода или к сосуществованию фаз, развита в [9]. Наличие областей вышеупомянутых размеров подтверждено экспериментально при помощи электронной микроскопии [10, 11]. Из обширного экспериментального материала, обобщенного в [12], авторами работы делается вывод, что размытие ФП в керамике ЦТСЛ $X/Y/Z$ наиболее выражено в тех составах на фазовой диаграмме, которые находятся в области сосуществования сегнетоэлектрического (СЭ) и антисегнетоэлектрического (АСЭ) состояний или вблизи этой области. Внимания заслуживает также описание микроскопического механизма ФП в керамике ЦТСЛ с позиций стеклоподобных систем [13, 14]. Метастабильное состояние имеет место в результате сильного ангармонизма локальных потенциалов и их конкурирующего взаимодействия. Следовательно, медленные релаксационные процессы лишь в результате некоторого длительного времени могут привести к равновесию системы, а при понижении температуры (ниже, например, температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m) релаксаторные свойства в керамике ЦТСЛ обуславливаются стеклоподобным замораживанием полярных кластеров [14].

Не выяснен вопрос о влиянии конкретного рода дефектов на размытие ФП в ЦТСЛ. Например, в [15] указывается на большую роль вакансий в подрешетке A , однако там же установлено размытие ФП в системе $Ba(Ti, Zr)O_3$, не содержащей вакансий. Из общих соображений тенденцию отдельной системы к размытию ФП можно характеризовать при помощи сегнетостабильности ξ [16]. Чем меньше ξ , тем больше размытие ФП, в частности, для ЦТСЛ с ростом $X(La)$ или $Y(Zr)$ ξ уменьшается, размытие ФП увеличивается [16, 17]. Известна модель [18], в рамках которой существование локальных полярных микрообластей в разупорядоченных (дефектных) сегнетоэлектриках объясняется определяющим влиянием локальных мод дефектов, а не сегнетоэлектрической мягкой моды в обычном понимании.

Работы по целенаправленному модифицированию керамики ЦТСЛ малочисленны. В [19] предполагается внедрение Mn, Fe в 3^+ состоянии в подрешетку B (в качестве акцептора), что приводит к понижению концентрации вакансий свинца V_{Pb} , уменьшению объема элементарной ячейки и повышению плотности. В свою очередь, Ag^{1+} , внедренный в подрешетку A как акцептор, также снижает концентрацию V_{Pb} , приводит к расширению области существования АСЭ-фазы, т. е. к сдвигу T_m в сторону более высоких, а температуры распада макроскопически поляризованного состояния T_n — более низких температур [20]. Интересна работа, в которой проведено двойное легирование керамики ЦТСЛ 8/65/35 по принципу одновременного введения $R_A^{1+} - R_B^{3+}$ [21]. Экспериментальному исследованию также необходимо остановиться на некоторых общих соображениях по модифицированию системы ЦТС [23]. При введении донорных добавок T_m обычно снижается («сегнетомягкие» модификаторы), а при введении акцепторных добавок — повышается («сегнетожесткие» модификаторы). В последнем случае эффект легирования сильнее выражен у ионов с большой электроотрицательностью, что обусловлено увеличением степени ковалентности связей В—О [23]. В свою очередь, другой подход — концепция «внутренних давлений» — развит в [12]. При внедрении ионов большего размера в положение A или меньших размеров в положение B уменьшается поляризуемость ионов кислорода и возрастает устойчивость АСЭ-состояния по сравнению с СЭ-состоянием. Экспериментально это проявляется как увеличение разности $T_m - T_n$ при одновременном уменьшении обеих температур.

Результаты предварительных исследований по влиянию радиации на керамику ЦТСЛ X/65/35 представлены в [1, 24, 25].

Цель настоящей работы — исследование влияния легирования ЦТСЛ ионами металлов и лантаноидов (концентрация модификаторов 0,01; 0,1; 1 ат.%) и облучения электронами и γ -лучами на физические свойства керамики.

Все образцы получались двухступенчатым методом горячего прессования из химически соосажденного сырья при одинаковых технологических условиях. В синтезированное исходное сырье соответственно выбранной концентрации добавлялись оксиды Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Co_2O_3 и Eu_2O_3 , после чего проводился повторный помол шихты. Затем формировались заготовки, подвергавшиеся одноосному вакуумному ($\sim 10^{-2}$ Па) горячему прессованию в Al_2O_3 -пресс-формах при $970^\circ C$, давлении 300 кг/см^2 в течение 30 мин. Вторая ступень горячего прессования — в атмосфере PbO при режиме $1200^\circ C/200 \text{ кг/см}^2/20 \text{ ч}$. Рост зерен керамики при легировании не наблюдался, что исключает эффекты влияния размера зерен на результаты исследований. Облучение образцов проводилось в радиационном контуре (средняя энергия γ -излучения $\approx 1,15 \text{ МэВ}$, мощность дозы 1050 Р/с , доза до $3 \cdot 10^9 \text{ рад}$) и электронным потоком (энергия $\approx 4,5 \text{ МэВ}$, мощность дозы 10^{12} эл./см^2 , доза до $3 \cdot 10^{18} \text{ эл./см}^2$).

Рентгеноструктурные исследования. Исследование структуры твердых растворов ЦТСЛ + Me проводилось на дифрактометре ДРОН-2 (Co— K_α -излучение, Fe— β -фильтр) с применением методики дешифрации сложных профилей дифракционных линий для расчета параметров элементарной ячейки и непрерывного сканирования в режиме $\Theta - 2\Theta$ для определения относительных интегральных интенсивностей дифракционных линий.

Обнаружены следующие эффекты перестройки кристаллической структуры при легировании ЦТСЛ 9/65/35 ионами Me (Mn, Fe, Co):

Влияние легирования на структуру керамики ЦТСЛ 9/65/35

Модификатор	Концентрация, ат. %	Параметр элементарной ячейки a , нм	Отношение I_{210}/I_{211}	Валентности и ионные радиусы R , нм
Mn	0,01	0,40902 $\pm 0,00001$	0,149 $\pm 0,006$	0,080(2+) 0,066(3+)
	0,1	0,40901	0,144	0,060(4+) 0,046(7+)
	1	0,40867	0,162	
Co	0,01	0,40905	0,161	0,072(2+) 0,063(3+)
	0,1	0,40853 $a = c = 0,4083$ $b = 0,4092$ $\beta = 90,19^\circ$	0,161	
	1	*	0,194	
Fe	0,01	0,40856	0,142	0,074(2+) 0,064(3+)
	0,1	*	0,165	
	1	*	0,210	
Eu	0,01	0,40896	0,150	0,109(2+) 0,095(3+)
	0,1	0,40901	0,128	
	1	0,40907	0,128	

* Количественные данные не определены. Качественные тенденции приведены в тексте.

1. Смещение дифракционных линий в сторону больших углов и, следовательно, постепенное уменьшение параметра исходной вседокубической элементарной ячейки керамики по мере увеличения концентрации вводимого компонента.

2. Асимметричное уширение и при концентрациях 0,1—1 ат. % Me расщепление линий при средних и больших углах дифракции $2\theta = 60—160^\circ$. Эффект уменьшения объема элементарной ячейки и величина расщепления линий последовательно увеличивается при замещении Zr/Ti на Mn, Co, Fe и по мере увеличения концентрации легирующей добавки. Анализ характера расщепления дифракционных линий указывает на псевдомоноклинный характер искажения ячейки в случае состава ЦТСЛ 9/65/35 + 0,1 и 1 ат. % Co (истинная симметрия, согласно условиям Браве, ромбическая). Параметры ячейки в моноклинной установке для состава ЦТСЛ 9/65/35 + 0,1 ат. % Co устанавливались из угловых положений компонентов линий 222 и 220. В остальных случаях для определения параметра псевдокубической ячейки $a = \sqrt[3]{V}$ использовались линии 411 и 420.

3. Увеличение отношения интегральных интенсивностей дифракционных линий с различным числом четных индексов, например I_{210}/I_{211} , что может интерпретироваться как увеличение относительного числа заполнения подрешетки A перовскитной структуры ABO_3 и (или) уменьшение степени заполнения подрешетки B. Введение Eu приводит к противоположным эффектам — незначительному увеличению a и уменьшению I_{210}/I_{211} , однако уширение линий не наблюдается вплоть до концентраций Eu 1 ат. %. Сопоставление тенденций изменения a при легировании Zr/Ti \rightarrow Mn, Co, Fe, Eu с приведенной в табл. 1 системой ион-

ных радиусов (учитывая $R_{\text{Ti}^{4+}} = 0,068$ нм, $R_{\text{Zr}^{4+}} = 0,08$ нм в исходном ЦТСЛ) позволяет предположить, что в случаях замещения $\text{Zr/Ti} \rightarrow \text{Mn}$, Co , Fe легирование в основном сводится к внедрению иона Me^{3+} в подрешетку B перовскитной структуры. При введении в ЦТСЛ 9/65/35 европия в качестве легирующей добавки, по-видимому, более вероятно его распределение по подрешеткам A и B .

Общие характеристики кристаллической структуры облученных образцов не меняются в пределах исследованных доз [24]. Сохраняются также однофазность и симметрия элементарной ячейки, однако отношение I_{210}/I_{211} увеличивается. Последнее предположительно можно связать с увеличением числа вакансий в подрешетке B .

Оптические свойства. Спектральные зависимости оптической плотности $D(\lambda)$ в диапазоне длин волн 350—1000 нм измерялись на спектрометре «Beckman Asta». Образцы имели толщину около 100 мкм с отшлифованной до оптического качества поверхностью. Потери на отражение в $D(\lambda)$ учитывались одновременным измерением двух образцов различной толщины. С целью выявления вклада светорассеяния в оптическую плотность снималась пространственная индикатриса проходящего через образец луча света.

Добавки Eu при концентрациях 0,01 и 0,1 ат. % практически не влияют на спектральные зависимости оптической плотности. При концентрации Eu 1 ат. % увеличивается светорассеяние.

Некоторое «размытие» вблизи края фундаментального поглощения появляется в образцах после радиационной обработки (рис. 1, кривые 2, 3).

Легирование Fe способствует сдвигу края фундаментального поглощения в сторону длинных волн (см. рис. 1, кривая 4). При концентрациях примеси 0,01; 0,1 и 1,0 ат. % наблюдается сдвиг на величину 0,05; 0,2 и 0,6 эВ соответственно по сравнению с исходным нелегированным образцом ЦТСЛ 10/65/35. Легирование Co , Mn также приводит к увеличению оптической плотности вблизи края фундаментального по-

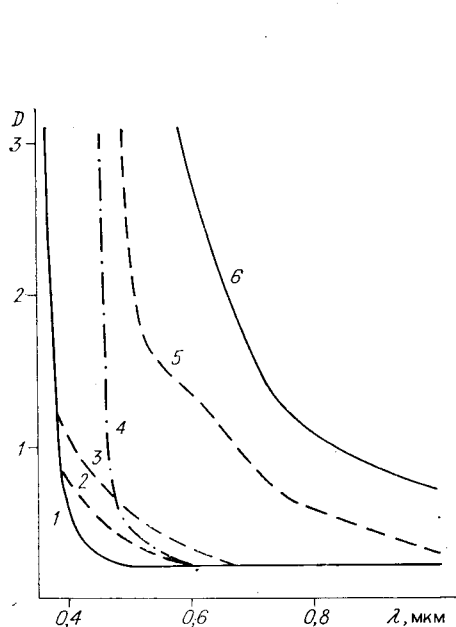


Рис. 1. Спектральная зависимость оптической плотности ПСК состава ЦТСЛ 10/65/35:

1 — исходный нелегированный образец; 2 — облученный электронами (доза $6 \cdot 10^{17}$ эл./см²); 3 — облученный γ -лучами (доза 3×10^9 рад); 4 — легированный 1 ат. % Fe ; 5 — легированный 1 ат. % Co ; 6 — легированный 1 ат. % Mn

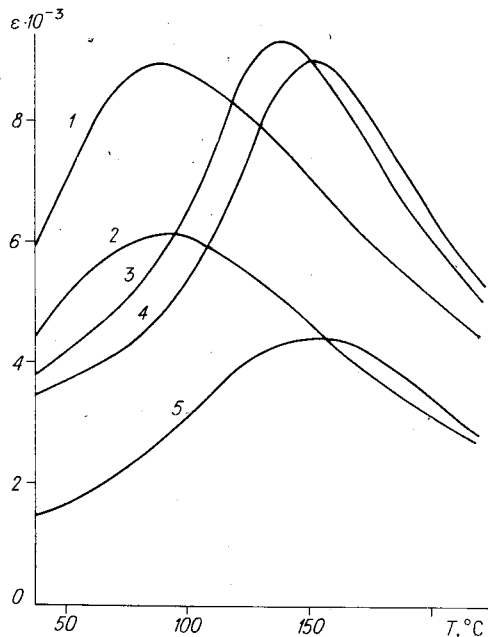


Рис. 2. $\epsilon(T)$ для ПСК состава ЦТСЛ 9/65/35; $\omega = 10$ кГц:

1 — исходный нелегированный образец; 2 — легированный 1 ат. % Eu ; 3 — легированный 1 ат. % Fe ; 4 — легированный 1 ат. % Co ; 5 — легированный 1 ат. % Mn

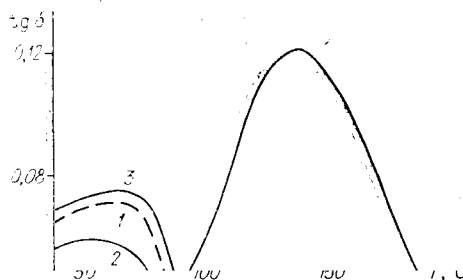


Рис. 3. $\text{tg } \delta(T)$ для ПСК состава ЦТСЛ 9/65/35; $\omega = 10$ кГц:

1 — исходный нелегированный образец; 2 — легированный 1 ат. % Eu; 3 — легированный 1 ат. % Fe; 4 — легированный 1 ат. % Co; 5 — легированный 1 ат. % Mn

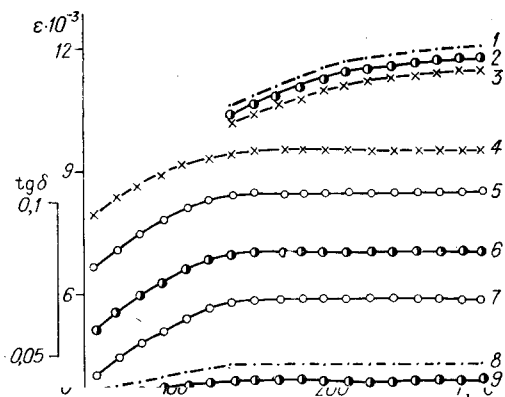


Рис. 4. Зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ γ -облученной керамики ЦТСЛ 8/65/35 (доза $(3 \cdot 10^9 \text{ рад})$) от температуры отжига:

1 — 3 — максимальная величина диэлектрической проницаемости ϵ_{max} ; 4 — 7 — $\text{tg } \delta$ при $T = 30^\circ \text{C}$; 8 — 11 — ϵ при $T = 30^\circ \text{C}$. Частоты измерения 10 (1, 7, 8); 100 (2, 6, 9); 500 кГц (3); 1 (5, 10); 5 МГц (4, 11)

глощения. Дополнительно выявляется поглощение в видимой области спектра. Максимум полосы поглощения для образца ЦТСЛ + Co расположен в районе 580 нм (см. рис. 1, кривая 5), а для керамики, легированной Mn, полоса более «размыта» и сдвинута в сторону длинных волн (см. рис. 1, кривая 6).

Диэлектрическая проницаемость и потери. Для регистрации емкости и диэлектрических потерь образцов в зависимости от температуры применялся мост переменного тока «Hewlett Packard LCR Meter» HP 4275A. Измерения проводились на частотах $\omega = 10, 30, 50, 100, 500$ кГц, 1, 5 МГц. Скорость нагрева ~ 1 град/мин. Использовалась эквивалентная схема параллельного включения сопротивления и емкости. Электроды получались напылением Au в вакууме.

С увеличением концентрации модификатора ионов переходных металлов происходит сдвиг в сторону высоких температур температуры T_m (рис. 2, кривые 2—5) и температуры максимума диэлектрических потерь $\text{tg } \delta - T_0$ (рис. 3, кривые 2—5). Для исходных немодифицированных образцов ЦТСЛ 8—10/65/35, а также для ЦТСЛ + 0,01; 0,1 ат. % Me имеет место дисперсия $\epsilon(\omega)$, $\text{tg } \delta(\omega)$ в районе T_m и при $T < T_m$. T_m увеличивается с ростом частоты ω . С ростом концентрации модификатора (для 1 ат. % Me) релаксаторные свойства подавляются и дисперсия имеет место только в самой области T_m . Кроме того, $\text{tg } \delta(\omega)$ от возрастающей с увеличением ω функции (при концентрации модификатора 0,01; 0,1 ат. %) становится убывающей функцией при 1 ат. % концентрации Me.

В случае модифицирования лантаноидами (здесь Eu) (ср. кривые 1, 2 на рис. 2, 3) для чистого ЦТСЛ 9/65/35 и легированного 1 ат. % Eu T_m практически не меняется. Для большей наглядности ряд диэлектрических характеристик легированной керамики ЦТСЛ приводится в табл. 2 с пояснениями к ней.

Измерения $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ облученных образцов выявили наведенное радиацией изменение диэлектрических свойств материала. Так, например, облучение электронами (доза $6 \cdot 10^{17}$ эл./см²) приводит к повы-

Диэлектрические характеристики модифицированной сегнетокерамики ЦТСЛ 9/65/35

Модификаторы и концентрация, ат. %	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-3}$	$T_\delta, ^\circ\text{C}$	$\text{tg } \delta_{\max}$
Mn	0,01	90	7,4	0,06
	0,1	104	7,0	0,04
Fe	0,01	85	9,2	0,08
	0,1	94	9,0	0,07
	1,0	145	11,0	—
Eu	0,01	89	9,0	0,07
	0,1	89	6,7	0,06
	1,0	91	6,2	0,06

шению T_m в случае ЦТСЛ 10/65/35 (на 20°C при частоте измерения 10 кГц) и дальнейшему размытию фазового перехода. Однако при γ -облучении изменения T_m незначительны (исследовано на основе ЦТСЛ 8/65/35 вплоть до доз $3 \cdot 10^9$ рад).

Был проведен эксперимент по отжигу подвергнутой радиационному облучению керамики. Облученные образцы многократно подогревались от температуры 25°C до температуры отжига при постепенном ступенчатообразном (шаг 15°) ее повышении. После соответствующей выдержки при температуре отжига измерялись ϵ и $\text{tg } \delta$ в режиме охлаждения. Как видно из рис. 4, значения ϵ и $\text{tg } \delta$, измеряемые при 30°C , для γ -облученной (доза $3 \cdot 10^9$ рад) керамики ЦТСЛ 8/65/35 стабилизируются (восстанавливаются первоначальные значения) при температуре $\sim 120^\circ\text{C}$. Однако восстановление величины ϵ_{\max} в районе T_m (см. кривые 1—3) полностью не завершается даже после отжига при 300°C . Аналогичные тенденции для ϵ и $\text{tg } \delta$ имеют место и при отжиге облученной электронами керамики ЦТСЛ 10/65/35 (рис. 5).

Следует добавить, что для облученных при больших дозах образцов (например, для γ -облученной керамики ЦТСЛ 8/65/35 при $3 \cdot 10^9$ рад и облученной электронами ЦТСЛ 11/65/35 при $3 \cdot 10^{18}$ эл./см²) выявляется дополнительный максимум на кривых $\text{tg } \delta(T)$ при $\sim 60^\circ\text{C}$, на наш взгляд, указывающий на способность материала «запоминать» температуру облучения. При этом в случае γ -облучения эффект более выражен при частоте измерения ниже 3 МГц, а в случае облучения электронами — выше этой частоты.

Исследование диэлектрической поляризации. С увеличением концентрации модификатора (ионов переходных металлов) имеет место сдвиг в сторону высоких температур T_m (см. рис. 2) и T_p , разность $T_m - T_p$ уменьшается, фазовый переход становится более четким, а петли диэлектрического гистерезиса — более «прямоугольными» (рис. 6, кривые 1, 3). Петли снимались в квазистатическом режиме по схеме Сойэра — Тауэра (длительность полного цикла 60 с). В случае легирования лантаномидом Eu T_p несколько уменьшается, прогрессирует размытие ФП, петли диэлектрического гистерезиса сужаются (см. рис. 6, кривая 2). Аналогичные изменения ФП и диэлектрических свойств наблюдаются в случае радиационной обработки образцов того же состава (см. рис. 6, кривая 4) для γ -облученной керамики ЦТСЛ 9/65/35. Дефекты, образовавшиеся в керамике ЦТСЛ 8—10/65/35 в результате воздействия γ -лучей и электронов, являются относительно низкобарьерными

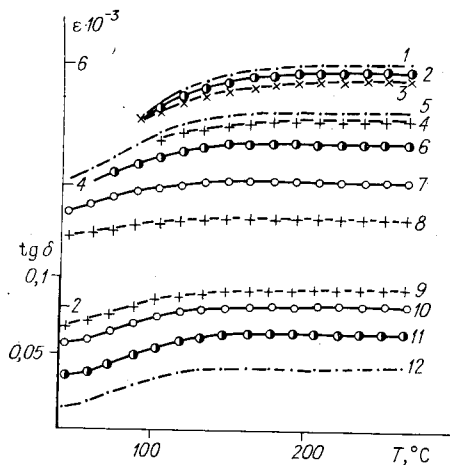


Рис. 5. Зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ облученной электрокерамики ЦТСЛ 10/65/35 (доза $6 \cdot 10^{17}$ эл./см²) от температуры отжига:

1 — 4 — ϵ_{max} ; 5 — 8 — ϵ при $T = 30^\circ\text{C}$; 9 — 12 — $\text{tg } \delta$ при 30°C .

Частоты измерения 10 (1, 5, 12); 100 (2, 6, 11); 500 кГц (3); 1 (7, 10); 5 МГц (4, 8, 9)

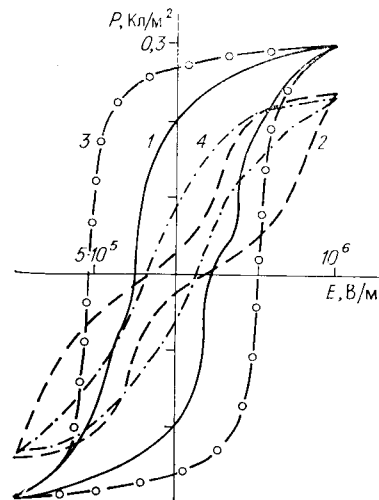


Рис. 6. Петли диэлектрического гистерезиса для ЦТСЛ 9/65/35:

1 — исходный нелегированный образец; 2 — легированный 0,1 ат. % Eu; 3 — легированный 0,1 ат. % Co; 4 — γ -облученный ($3 \cdot 10^{18}$ рад)

и, как показали эксперименты по изотермическому отжигу, отжигаются при температурах $150\text{--}300^\circ\text{C}$. Однако дефекты, образовавшиеся при облучении нейтронами (энергией $\geq 0,1$ МэВ, плотностью потока до $2,4 \cdot 10^{12}$ н/см² · с, дозой до 10^{18} н/см²) до температуры 300°C , отжигаются лишь частично.

Обсуждение. Сопоставление результатов рентгеноструктурных, оптических и диэлектрических измерений для опорных, легированных и облученных образцов прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ 8—10/65/35 дает возможность привести некоторые соображения о физической природе протекающих процессов. Совокупность свойств: уменьшение параметра ячейки a , увеличение оптической плотности вблизи края фундаментального поглощения, увеличение T_m , T_δ , T_p , уменьшение вклада в ϵ релаксационных процессов, появление псевдомоноклинного искажения решетки, уменьшение размытия ФП — свидетельствует, что замещение ионами переходных металлов Mn, Co, Fe, которые в качестве акцепторов встраиваются в подрешетку B, дополнительно стимулирует возникновение сегнетоэлектрического упорядочения. Замещение ионов Zr, Ti в подрешетке B ионами меньшего радиуса (здесь Mn, Co, Fe) должно привести к стабилизации СЭ-фазы, следуя также концепции «внутренних давлений» [12]. В свою очередь, исходя из условий электронейтральности, в результате добавления в ЦТСЛ акцепторной примеси (Mn, Co, Fe с зарядом 3^+ вместо Zr, Ti с зарядом 4^+) должна понизиться концентрация вакансий свинца в подрешетке A (V_A), что и подтверждается увеличением отношения I_{210}/I_{211} . Однако несколько неожиданным следует считать очень большой сдвиг T_m в случае модифицирования (легирование лишь одним ат. % Mn, Co, Fe увеличивает T_m примерно на 60° !), так как известно, что 1 ат. % La в системе ЦТСЛ La/65/35 уменьшает T_m на $\approx 20^\circ$, а замена 1 ат. % Zr на 1 ат. % Ti в системе ЦТС меняет T_m в пределах 10° . Следует отметить как интересный экспериментальный факт, что при качественно одинаковом влиянии легирования Mn, Co, Fe на свойства ЦТСЛ количественно изменения прогрессируют в ряду $\text{Mn} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Fe}$ (по таблице Менделеева порядковые номера элементов 25, 27, 26 соответственно). О причинах этого пока нет однозначного толкования, но, очевидно, его следует искать в учете различных электроотрицательностей вышеупомянутых ионов, возможном изменении их среднего зарядового состояния

и в особенностях механизма компенсации заряда акцепторной примеси (кроме уменьшения концентрации V_A , возможно, также увеличение числа вакансий по кислороду).

Весьма сложным является также случай модифицирования ЦТСЛ европием. Отсутствие ощутимых изменений на кривой дисперсии оптической плотности объяснимо близостью ионных радиусов Eu и La и их одинаковой валентностью. Установленное изменение диэлектрических свойств (противоположная тенденция по сравнению с легированием Mn, Co, Fe) понятно из представлений [12], а также по уменьшению отношения I_{210}/I_{211} . Однако одновременное увеличение параметра ячейки a при известном соотношении ионных радиусов $R_{Eu^{2+,3+}} < R_{La^{3+}}, R_{Pb^{3+}}$ приводит к заключению о вероятном распределении Eu по подрешеткам A и B .

Из структурных исследований облученной керамики ЦТСЛ 8—10/65/35 можно сделать предположение об увеличении вакансий в подрешетке B , что, в свою очередь, согласуется с результатами других экспериментов — уменьшение ϵ , уменьшение полной и остаточной поляризации, коэрцитивной силы, дальнейшее размытие ФП. Механизм перераспределения вакансий пока остается не установленным. Более вероятно перезарядание ионов и вакансий в результате воздействия ионизирующего излучения, например, образование Pb^{2+} , Ti^{4+} , V_0 , чем появление пар Френкеля или диффузия (дрейф) ионов (параметр элементарной ячейки не меняется). За «размытие» спектральных кривых оптической плотности у края фундаментального поглощения, по-видимому, ответствен целый комплекс полос на его спаде, обусловленных уменьшением энергии межзонных и экситонных переходов вблизи образовавшихся в результате облучения дефектов структуры материала.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить коллег лабораторий синтеза сегнетоэлектрических материалов отдела физики сегнетоэлектриков НИИ ФТТ ЛГУ им. П. Стучки за предоставление образцов для исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krumins A., Sternberg A. Transparent ferroelectric ceramics // *Electro-optic and Photorefractive Materials*.— Erice, Italy, 1986.— P. 50.
2. Karasov Yu. S., Kreibergs P., Osin M. N. e. a. Application of electrooptic shutters in photorecording systems to visualize liquid films // *Ferroelectrics*.— 1986.— V. 69, N 1/2.— P. 135.
3. Uchino K., Aizawa M. Photostrictive actuator using PLZT ceramics // *Jap. J. Appl. Phys.*— 1985.— V. 24.— Suppl. 24—3.— P. 139.
4. Takuho Y., Horiche Y., Yamanishi N., Okinaka H. Electric and optical properties of PLZT ceramics shutter array // *Ibid.*— P. 159.
5. Esener S., Wang I., Drabik T. e. a. One-dimensional silicon PLZT spatial light modulators // *Opt. Eng.*— 1987.— V. 26, N 5.— P. 406.
6. Burggraaf A. I., Stenger C. On diffuse phase transitions // *Ferroelectrics*.— 1978.— V. 20.— P. 185.
7. Sternberg A. R., Fritsberg V. J., Shebanov L. A., Dobre A. J. Transparent ferroelectric ceramics: phase transitions and new materials // *Ferroelectrics*.— 1981.— V. 34, N 3.— P. 153.
8. Burns E., Dacol F. H. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior // *Phys. Rev.*— 1983.— V. 28, N 5.— P. 2527.
9. Yokosuka M., Marutake M. Properties of tetragonal PLZT with reference to its diffuse phase transition // *Jap. J. Appl. Phys.*— 1986.— V. 7.— P. 981.
10. Tazuki K. Dielectric properties and related domain structures of aged PLZT 8/65/35 // *Jap. J. Appl. Phys.*— 1985.— V. 24.— Suppl. 24—3.— P. 126.
11. Wang P. S., Chen Z. L., He X. M., Yin Z. W. TEM study of PLZT ceramics // *Ferroelectrics Lett.*— 1985.— V. 4, N 20.— P. 47.
12. Завадский Э. А., Ищук В. М. Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках.— Киев: Наук. думка, 1987.
13. Burns G., Dacol F. H. Soft phonons in a ferroelectric polarization glass system // *Solid — State Commun.*— 1986.— V. 58, N 9.— P. 567.
14. Arndt H., Schreiber J. Glasartige relaxationsprozesse in PLZT-keramik // *Kongress und Tagungsberichte der M. Luther Universität*.— Halle-Wittenberg: Ferroelektrizität, 1986.— S. 111.
15. Hennings D., Schnell A. Diffuse ferroelectric phase transition in $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.*— 1982.— V. 65, N 11.— P. 539.

- 1970.— V. 10.— P. 1040.
19. Härdtl K. H. Defect structure of PLZT doped with Mn, Fe and Al // J. Amer. Ceram. Soc.—1981.— V. 64, N 5.— P. 283.
 20. Maher G. H. Effect of silver doping on the physical and electrical properties of PLZT ceramics // J. Amer. Ceram. Soc.—1983.— V. 66, N 6.— P. 408.
 21. Shen-Li Fu, Syn-Yuh Sheng, Chung-Chang Wei. Effects of doping pairs on the preparation and dielectricity of PLZT ceramics // Ferroelectrics.—1986.— V. 67, N 2/3/4.— P. 93.
 22. Seager C. H., Land C. E. Optical absorption in ion-implanted lead lanthanum zirconate titanate ceramics // Appl. Phys. Lett.—1984.— V. 45.— P. 935.
 23. Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. Н. Новые пьезокерамические материалы.— Ростов/на Дону: Ростов. ун-т, 1985.
 24. Sternberg A., Shebanov L., Rubulis A. e. a. Irradiation effects on the structure, properties and phase transition in PLZT and PSN ferroelectric ceramics // Ferroelectrics.—1986.— V. 69, N 1/2.— P. 95.
 25. Dimza V., Sprogis A., Millers D., Baumanis E. Induced absorption in electrooptical PLZT ceramics and SrTiO₃ crystal with electron pulse irradiation // Ibid.— P. 105.

Поступила в редакцию 30 декабря 1987 г.
