



Для некоторых материалов  $\epsilon$  достигает максимума в области слабых полей, но изменение диэлектрической проницаемости от начального до максимального значения небольшое. Нелинейность таких сегнетоэлектриков невелика. Только сочетание большого значения коэффициента нелинейности  $K$  и малого значения поля  $E_{\text{макс}}$  характеризует сегнетоэлектрик как материал с высокими нелинейными свойствами.

Кроме указанного, нелинейность сегнетоэлектриков определяется еще наклоном реверсивной характеристики диэлектрической проницаемости  $E = f(E_{\text{=}})$ . Под реверсивной понимают, как известно, диэлектрическую проницаемость, измеренную в слабом переменном поле при одновременно приложенном постоянном смещающем напряжении. При увеличении смещающего напряжения для всех сегнетоэлектриков обнаруживается снижение  $\epsilon$ . Наклон реверсивной характеристики для материалов с высокой нелинейностью значителен, изменение  $\epsilon$  реверсивной (при соответствующем выборе переменного и постоянного напряжения) может достигать нескольких раз. Для материалов со слабо выраженными нелинейными свойствами реверсивная  $\epsilon$  меняется мало.

Из всех известных в настоящее время сегнетоэлектриков наиболее высокие нелинейные свойства в области слабых полей проявляются у сегнетовой соли [1—2]. Диэлектрическая проницаемость сегнетовой соли меняется более чем в 20 раз при изменении напряженности поля от единиц до сотен вольт на сантиметр,  $\epsilon_{\text{макс}}$  при напряженности поля около 100 в/см достигает величины, близкой к 20000. Однако сегнетоэлектрические свойства сегнетовой соли, а вместе с этим ее высокая нелинейность сохраняются в сравнительно узком интервале температур: от  $-15$  до  $+22,5^\circ\text{C}$  между верхней и нижней точкой Кюри. Сегнетова соль имеет малую механическую прочность и низкую температуру разложения, равную  $+55^\circ\text{C}$ . Нелинейные свойства сегнетовой соли очень резко зависят даже от незначительных механических воздействий. Кристаллы сегнетовой соли хрупки и легко растворимы в воде. Все это резко ограничивает использование сегнетовой соли в качестве нелинейных элементов, несмотря на высокие ее нелинейные свойства.

Большое значение для техники представляют керамические сегнетоэлектрики. Они характеризуются высокой механической и электрической прочностью. Сегнетоэлектрические свойства их проявляются в широком интервале температур. Составы керамических сегнетоэлектриков различны, вместе с этим и свойства их чрезвычайно разнообразны. Например, получены в настоящее время сегнетоэлектрики, точка Кюри которых находится при любой температуре внутри интервала от  $+500$  до  $-200^\circ\text{C}$  [3, 4]. Разработано много керамических материалов, сегнетоэлектрические свойства которых сохраняются в рабочем интервале температур от  $-60$  до  $+60^\circ\text{C}$ . Керамические сегнетоэлектрики отличаются как резкой зависимостью  $\epsilon$  от температуры, наличием острого максимума, так и сглаженной зависимостью. Нелинейность их при одной и той же напряженности поля проявляется по-разному.

Технология изготовления керамических сегнетоэлектриков достаточно проста; нелинейные элементы из них могут изготавливаться самой разнообразной формы и размеров. Они надежны в эксплуатации, отличаются стабильностью свойств, стойкостью к воздействию влажности, атмосферы и разного рода химических реагентов. Допускают перегрев, перегрузку, выдерживают длительный срок службы, устойчивы при воздействии вибрации, ударов. Керамические элементы имеют малый вес и размеры и могут служить для создания малогабаритной аппаратуры, отличаются разнообразием конструкции и дешевизной.

Из керамических сегнетоэлектриков наибольшее значение в технике получили титанат бария, материалы Т-1700<sup>1)</sup>, Т-7500 и вариконд ВК—1. Освоена технология их массового производства; их характеристики представляют наибольший интерес.

## Нелинейные свойства сегнетоэлектриков в области нормальных температур

Титанат бария. Первым из открытых в Советском Союзе керамических материалов, отличающихся сегнетоэлектрическими свойствами, явился, как известно, титанат бария. Согласно данным Б. М. Вула и И. М. Гольдман [5], диэлектрическая проницаемость титаната бария зависит от напряженности переменного поля. С увеличением последней  $\epsilon$  плавно возрастает и достигает максимального значения при достаточно высокой напряженности поля, около 8—10 кВ/см. Из наших измерений следует, что диэлектрическая проницаемость титаната бария достигает максимального значения при напряженности поля около 6 кВ/см. Наши образцы имели точку Кюри при температуре 120°C и не были идентичны образцам М. Б. Вула и И. М. Гольдман.

Сравнивая зависимость  $\epsilon = f(E_{\sim})$  в области слабых полей для сегнетовой соли и титаната бария, легко видеть, что изменение диэлектрической проницаемости от поля для сегнетовой соли проявляется значительно более резко, чем для титаната бария (рис. 1).

Поле  $E_{\text{макс.}}$  для титаната бария во много раз больше  $E_{\text{макс.}}$  для сегнетовой соли. Диэлектрическая проницаемость титаната бария в диапазоне напряженностей поля от 10 в/мм до  $E_{\text{макс.}}$  изменяется не более чем в 4—5 раз. Величина напряженности поля  $E_{\text{макс.}}$  для титаната бария достаточно высока, что затрудняет использование этого диэлектрика в схемах, работающих при включении напряжения в течение длительного времени.

Реверсивная диэлектрическая проницаемость титаната бария в области слабого переменного поля (в несколько сотен вольт на сантиметр) изменяется мало, при увеличении постоянного смещающего поля от нуля до 3 ÷ 4 кВ/см (рис. 1 а и б). Так как наклон характеристики  $\epsilon = f(E_{\sim})$  для титаната бария незначителен, то увеличение переменного напряжения до 1—2 кВ/см не приводит к заметному увеличению крутизны реверсивной зависимости (рис. 1 б). Дальнейшее увеличение постоянного напряжения от 4 кВ/см и выше также не приводит к заметному изменению  $\epsilon$  реверсивной. Только при выборе величины напряженности переменного поля, близкой к  $E_{\text{макс.}}$ , наклон реверсивной характеристики становится значительным; снижение  $\epsilon$  при увеличении постоянного поля достигает 4 ÷ 5 раз. Однако величина  $E_{\text{макс.}}$  для титаната бария составляет 6 ÷ 8 кВ/см, что чрезвычайно затрудняет использование нелинейных элементов из этого материала.

Существенным преимуществом титаната бария перед сегнетовой солью является сохранение нелинейных свойств в широком интервале температур от +120°C до весьма низких отрицательных температур, высокие механические свойства и связанная с этим стойкость к воздействию вибраций, тряске, механическим ударам, наконец, удобство монтажа. Вологдин предложил использовать сначала сегнетовую соль, а затем титанат бария для умножения частоты [6]. Демичев и Фогель показали возможность создания генератора звуковых и сверхзвуковых частот с применением элементов из титаната бария; ими осуществлен статический преобразователь частоты, мощностью до нескольких киловатт (с водяным охлаждением) [7].

<sup>1)</sup> Материал Т-1700 по нелинейным свойствам практически не отличается от титаната бария, поэтому специально останавливаться на нем не будем. По технологическим свойствам он во многом превосходит титанат бария, широко используется для изготовления малогабаритных конденсаторов и пьезоэлементов.

Сканави и Нейман разработали стабилизатор напряжения с конденсаторами из титаната бария [8].

Различное применение сегнетокерамики в электротехнической аппаратуре рассмотрено Д. М. Казарновским [9, 10]; им же проведен аналитический расчет цепей с нелинейными конденсаторами [9, 10]. Во всех случаях использования титаната бария в качестве нелинейного элемента

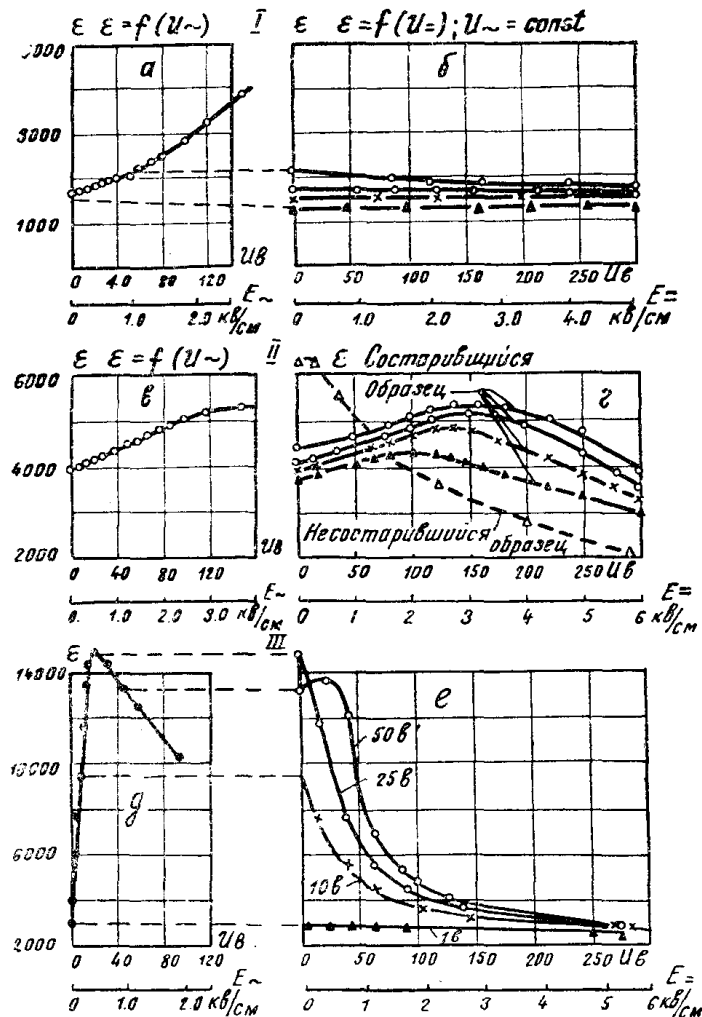


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков титаната бария, материала Т-7500 и вариконда ВК-1 от  $a$  — переменного и  $b$  — постоянного напряжения.

I BaTiO<sub>3</sub>; II Т-7500; III ВК-1.

необходимо применять в электро- и радиосхемах значительные напряжения. Практика ставит задачу изыскания новых керамических сегнетоэлектриков, нелинейные свойства которых проявлялись бы в значительно более резкой степени в области слабых полей. Это особенно важно при использовании нелинейных элементов в радиотехнических схемах.

Материал Т-7500. Название сегнетокерамического материала Т-7500, как и ряда других керамических материалов, отвечает величине диэлектрической проницаемости. Для материала Т-7500 диэлектрическая проницаемость составляет 7500 в точке Кюри (35–40°C). Ниже этой температуры материал Т-7500 вплоть до низких отрицательных температур сохраняет

сегнетоэлектрические свойства. В области комнатных температур диэлектрическая проницаемость достигает значений 4000–5000. При температурах 20–30°C выше точки Кюри сегнетоэлектрические свойства материала Т-7500 не проявляются. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости материала Т-7500 и других сегнетоэлектриков представлена на рис 2.

Материал Т-7500 служит для изготовления разнообразных малогабаритных керамических конденсаторов, которые находят применение в случаях, когда не требуется постоянства емкости, например, при ограничении лишь нижнего предела значения емкости конденсатора. Из материала Т-7500 изготавливаются низковольтные в виде тонкостенных трубочек и дисков малой толщины и высоковольтные боченочные конденсаторы.

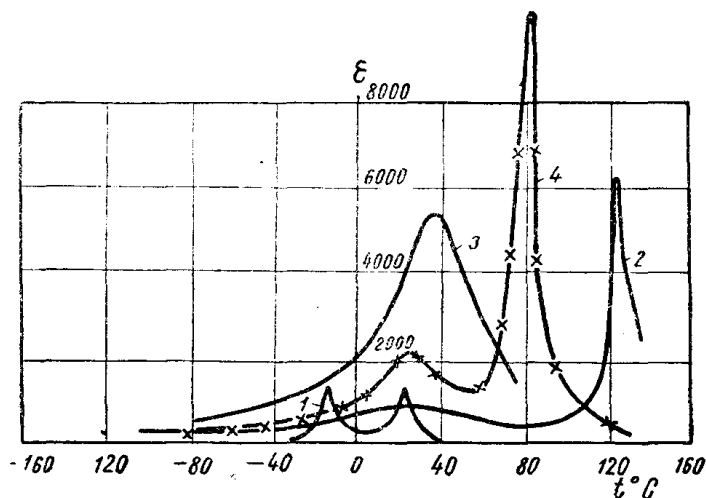


Рис. 2. Температурная зависимость  $\epsilon$  сегнетоэлектриков в области слабых полей.

1. Сегнетова соль. 2. Титанат бария.
3. Т-7500. 4. Вариконд ВК-1.

Нелинейные свойства материала Т-7500 при комнатной температуре проявляются более резко, чем у титаната бария; диэлектрическая проницаемость достигает максимального значения при  $E_{\text{макс}} = 4 \div 5 \text{ кВ/см}$ . Однако отношение наибольшего значения  $\epsilon_{\text{макс}}$  к начальному, измеренному при  $E = 10 \text{ в/мм}$  для материала Т-7500 в нормальных условиях, не превосходит  $2 \div 2,5$ . Это связано, повидимому, с тем, что точка Кюри материала Т-7500 близка к комнатной температуре и вместе с этим начальное значение диэлектрической проницаемости, даже в области слабых полей достаточно высоко, около 3000–5000. Предельные значения  $\epsilon$  как за счет увеличения температуры до точки Кюри, так и за счет увеличения напряженности поля до  $E_{\text{макс}}$  не превышают величины 7000–8000 (эти высокие значения диэлектрической проницаемости обеспечиваются лишь при применении чистого сырья).

Явление старения, резко проявляющееся в сегнетокерамике Т-7500 [11, 12], приводит к нестабильности значений диэлектрической проницаемости этого материала во времени. Нелинейные свойства материала Т-7500 также не остаются постоянными во времени. Для состарившегося образца величина  $E_{\text{макс}}$  значительно больше, чем для несостарившегося. Диэлектрическая проницаемость в максимуме в первом случае ниже, чем во втором. Кривые зависимости реверсивной диэлектрической проницаемости от постоянного смещающего поля  $\epsilon = f(E_{\text{п}})$  несостарившихся и состарившихся образцов различны — рис. 1 в и 1 г. С увеличением постоянного

смещающего поля в первом случае диэлектрическая проницаемость заметно уменьшается, начиная с весьма малых полей. Во втором случае появляется максимум в зависимости  $\epsilon$  от постоянного поля.

Сравнительно низкая нелинейность материала Т-7500 и заметное изменение диэлектрической проницаемости во времени—старение ограничивают применение этого материала для создания нелинейных элементов. Вместе с этим появляется необходимость разработки новых сегнетокерамических материалов, отличающихся стабильными, высокими нелинейными свойствами.

Вариконд ВК-1. Нелинейные свойства сегнетоэлектриков определяются составом и структурой кристаллической решетки материала. В результате проведенных нами исследований влияния состава на электрические свойства сегнетоэлектриков был получен материал с резко выраженными нелинейными свойствами [13]. Этот материал получил название вариконд ВК-1. Вариконд ВК-1 в силу высоких нелинейных свойств пред-

назначается для изготовления нелинейных элементов, емкость которых не остается постоянной при изменении напряженности поля. На рис. 3 представлена зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности переменного поля для вариконда ВК-1 и некоторых других сегнетоэлектриков.

Диэлектрическая проницаемость вариконда ВК-1 резко изменяется в области слабых переменных полей и при напряженности поля около  $700 \div 1000$  в/см достигает максимального значения. По своей форме кривая  $\epsilon = f(E_{\sim})$  вариконда ВК-1 весьма сходна с кривой для сегнетовой соли и заметно отличается от аналогичных зависимостей для материала Т-7500 и титаната бария.

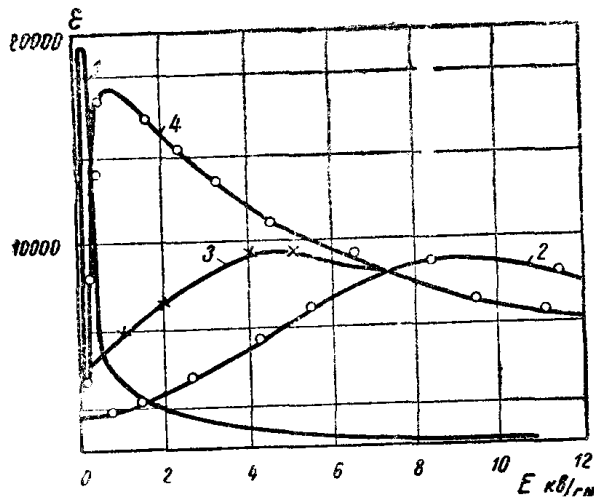


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков от напряженности переменного поля.

1. Сегнетова соль. 2.  $\text{BaTiO}_2$  по данным М. Б. Вула. 3. Т — 7500. 4. Вариконд ВК-1.

Гистерезисные петли зависимости заряда на обкладках конденсаторов из различных сегнетокерамических материалов от напряженности поля также подтверждают высокие нелинейные свойства вариконда ВК-1.

Если для титаната бария и материала Т-7500 едва намечается отклонение от линейности в зависимости заряда от напряженности поля при  $E = 1500$  в/см, то для вариконда ВК-1 уже выявляется достаточно четко эффект насыщения.

При увеличении напряженности переменного поля от начального значения, равного  $10$  в/мм до  $E_{\text{макс}}$  диэлектрическая проницаемость вариконда ВК-1 возрастает более чем в 6 раз и достигает величины в максимуме  $15000 \div 20000$ .

При серийном выпуске нелинейных элементов из вариконда, когда керамическая масса изготавливается в большом количестве, начальное и максимальное значения диэлектрической проницаемости снижаются, однако изменение  $\epsilon$  от начального значения до максимального остается

достаточно высоким  $\left( \frac{\epsilon_{\text{макс}}}{\epsilon_{\text{нач}}} \text{ не менее } 4 \div 5 \right)$ .

Реверсивная характеристика сегнетоэлектрика  $\epsilon = f(E_{\sim})$  является чрезвычайно важной при выборе материала для изготовления нелинейных элементов диэлектрического усилителя для подстройки частоты контура и других применений. В случае сегнетоэлектриков,  $\epsilon$  которых слабо зависит от величины переменного напряжения, например, для титаната бария, влияние величины переменного напряжения на наклон реверсивных характеристик незначительно. Для вариконда ВК-1 вид зависимости диэлектрической проницаемости от постоянного смещающего поля в очень значительной степени определяется величиной переменного напряжения. Наибольшая крутизна реверсивной характеристики обнаруживается в том случае, когда переменное напряжение соответствует  $E_{\text{макс}}$ , отвечающему максимальному значению диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{макс}}$  в кривой  $\epsilon = f(E_{\sim})$ . При более низких, а также более высоких полях крутизна реверсивной характеристики падает. Эффективное регулирование наклона реверсивной зависимости воздействием переменного напряжения стало возможным только после создания сегнетоэлектриков с резко выраженной зависимостью диэлектрической проницаемости от переменного напряжения.

На рис. 1-д и 1-в представлены графики зависимостей диэлектрической проницаемости от напряженности переменного и постоянного смещающего поля для вариконда ВК-1. Сопоставление этих зависимостей достаточно наглядно подчеркивает высокую нелинейность характеристик вариконда ВК-1. Для титаната бария в области переменных полей до  $1 \text{ кВ/см}$  при увеличении постоянного смещающего поля от нуля до  $5 \div 6 \text{ кВ/см}$  реверсивная диэлектрическая проницаемость снижается незначительно, на  $3 \div 15\%$ . Для свежеприготовленных образцов материала Т-7500 в тех же условиях реверсивная диэлектрическая проницаемость может снизиться в три раза, однако наклон реверсивных характеристик со временем не остается постоянным, и в процессе старения характер изменения реверсивной  $\epsilon$  меняется, кривая  $\epsilon = f(E_{\sim})$  проходит через размытый максимум (рис. 1-г).

Вариконд ВК-1 обнаруживает значительно более сильное изменение реверсивной диэлектрической проницаемости в области слабых переменных полей. При напряженности переменного поля, соответствующем  $E_{\text{макс}}$ , реверсивная диэлектрическая проницаемость вариконда снижается в  $4 \div 5$  раз. При этом величина постоянного смещающего поля меняется от нуля до  $2 \div 3 \text{ кВ/см}$ . Дальнейшее увеличение постоянного поля не вызывает заметных дополнительных изменений диэлектрической проницаемости. Увеличение переменного поля выше значения  $E_{\text{макс}}$  или снижение ниже этой величины приводит к уменьшению наклона реверсивной характеристики.

Если нелинейные элементы изготавливать в виде тонкостенных дисков или трубочек толщиной  $0,1 \div 0,5 \text{ мм}$ , то напряжение переменного поля, обеспечивающее достаточно высокую крутизну реверсивной характеристики, будет составлять десятки и даже единицы вольт.

### Нелинейные свойства варикондов ВК-1 при различных температурах

Использование нелинейных элементов в ряде устройств возможно в том случае, если их нелинейные свойства сохраняются в широком интервале температур.

Известно, что диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков резко меняется при изменении температуры, особенно вблизи точки Кюри. Эти изменения особенно значительны при приложении к сегнетоэлектрику слабого переменного поля (рис. 3). В области сильного переменного поля

обнаруживается иная картина в температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 4, 5 и 6).

Под сильным полем для каждого сегнетоэлектрика мы будем понимать величины, равные и большие  $E_{\text{макс}}$ .

Для сегнетовой соли вместо обычных двух максимумов, проявляющихся в слабых полях вблизи точек Кюри (рис. 4—1), в температурной зависимости  $\epsilon$ , в сильном поле, при напряжении  $E = 50$  в/мм, наблюдается один размытый максимум (рис. 4—2). Для сегнетовой соли  $E_{\text{макс}}$  близко к 10 в/мм. Этот размытый максимум охватывает весь интервал температур от  $-15$  до  $+22,5^\circ\text{C}$ , соответствующий сегнетоэлектрической области. Величина диэлектрической проницаемости внутри указанного интервала температур сохраняет высокие значения около 3500. Данные для сегнетовой соли заимствованы из работы [2].

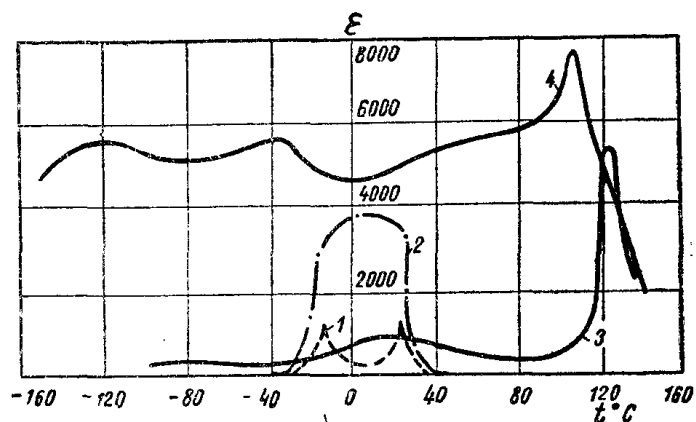


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости сегнетовой соли (1 и 2) и титаната бария (3 и 4) при разных напряженностях поля.

1 —  $E = 0,5$  в/мм; 2 —  $E = 50$  в/мм;

3 —  $E = 5$  в/мм; 4 —  $E = 600$  в/мм.

В случае титаната бария температурная характеристика в сильных полях также сглаживается. В слабом поле ( $E = 10$  в/мм) кривая температурной зависимости диэлектрической проницаемости титаната бария проходит через три максимума при температурах, соответствующих трем фазовым переходам кристаллической решетки. Величина диэлектрической проницаемости в области слабых полей и отрицательных температур не превышает нескольких сотен, в то время как в точке основного фазового перехода при  $120^\circ\text{C}$  она достигает нескольких тысяч. В сильных полях (для титаната бария при  $600 \div 800$  в/мм) величины  $\epsilon_{\text{макс}}$  при температурах второго и третьего фазового перехода титаната бария становятся сравнимыми с  $\epsilon_{\text{макс}}$  при  $120^\circ\text{C}$  (рис. 4, кривая 3). Во всем исследованном интервале температур от  $-180^\circ\text{C}$  до  $+120^\circ\text{C}$  при напряженности поля  $E = 600$  в/мм  $\epsilon$  титаната бария сохраняет высокие значения. Отклонение любого значения  $\epsilon$  в интервале температур  $+80 \div -180^\circ\text{C}$  от среднего, равного 5000, не превосходит  $\pm 20\%$ .

Особенно резкое различие характера температурной зависимости диэлектрической проницаемости в слабых и сильных полях обнаруживает вариконд ВК-1 (рис. 5). В области слабых полей около 5 в/мм при увеличении температуры от  $-180^\circ\text{C}$  до  $+80^\circ\text{C}$  наблюдается непрерывное возрастание диэлектрической проницаемости (рис. 5—1). Величина  $\epsilon$  увеличивается при этом в несколько десятков раз. Точка Кюри вариконда ВК-1 соответствует  $80^\circ\text{C}$ , при этой температуре  $\epsilon$  достигает максимального зна-



чения, при дальнейшем нагревании снижается. При увеличении напряженности поля диэлектрическая проницаемость в области широкого интервала температур сохраняет высокие значения. Температурная зависимость  $\epsilon$  сглаживается.

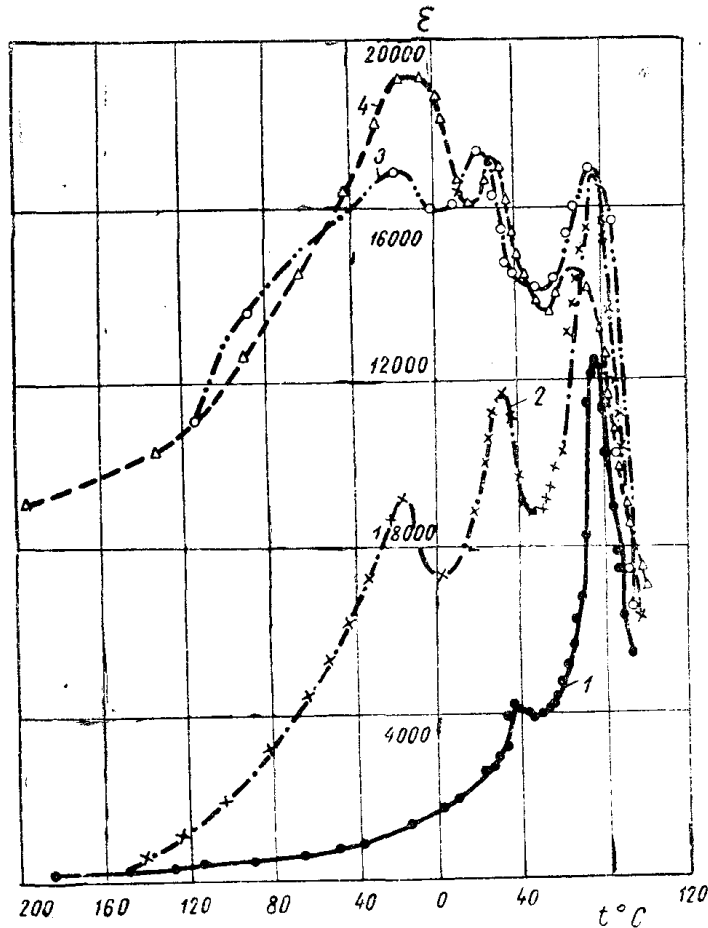


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ВК-1 при различных напряженностях поля частотой 50 гц.

1.  $E_{\sim} = 5$  в/мм; 2.  $E_{\sim} = 50$  в/мм;  
3.  $E_{\sim} = 160$  в/мм; 4.  $E_{\sim} = 260$  в/мм.

В области сильных полей около 200 в/мм  $\epsilon$  вариконда в интервале температур от  $-60$  до  $+60^{\circ}\text{C}$  изменяется незначительно (рис. 6, кривая 2). Среднее значение диэлектрической проницаемости близко к 16000, любое промежуточное значение отличается не более чем на  $\pm 20\%$  от среднего.

Из рассмотрения приведенных на рис. 5 и 6 зависимостей можно сделать заключение, что в широком интервале температур вариконд ВК-1 сохраняет сегнетоэлектрические свойства. Нами было установлено, что, начиная от точки Кюри, вплоть до температуры  $-195^{\circ}\text{C}$ , вариконд является сегнетоэлектриком с резко выраженными нелинейными свойствами. На рис. 7-а представлена зависимость  $\epsilon = f(E_{\sim})$  для вариконда, измеренная при трех температурах: 60, 20 и  $-60^{\circ}\text{C}$ . Во всех рассмотренных случаях диэлектрическая проницаемость резко зависит от напряженности поля, причем  $E_{\text{макс}}$  не превышает 250 в/мм.

Наличие высоких нелинейных свойств вариконда ВК-1 в широком интервале температур позволяет его применять в качестве нелинейных элементов в устройствах, рабочая температура которых меняется в широ-

ких пределах. При выборе определенной напряженности переменного поля (для вариконда около 200 в/мм) можно получить реверсивные характеристики в широком интервале температур (от  $-60$  до  $+60^{\circ}\text{C}$ ), сравнительно мало отличающиеся друг от друга (рис. 7-б).

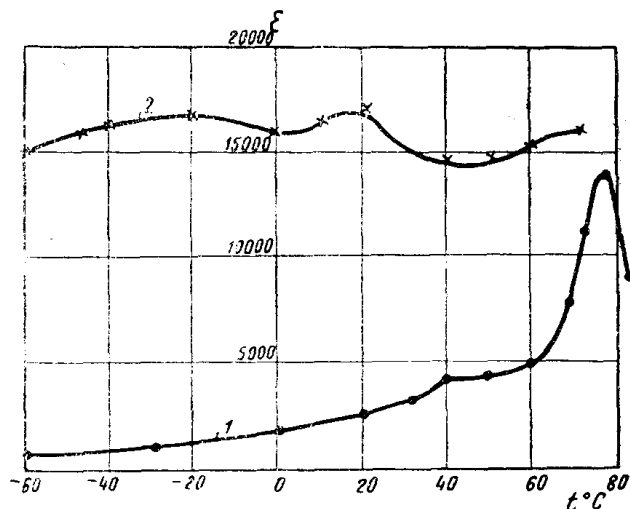


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости вариконда ВК-1 при различных напряженностях поля.

1.  $E = 10$  в/мм.
2.  $E = 200$  в/мм.

В том случае, когда величина переменного поля меньше  $E_{\text{макс}}$ , например,  $E = 40$  в/мм, диэлектрическая проницаемость имеет различные значения при отрицательных и положительных температурах, вместе с этим наклон реверсивных характеристик диэлектрической проницаемости, измеренных при  $+60$ ,  $+20$  и  $-60^{\circ}\text{C}$ , резко отличен (рис. 7-б).

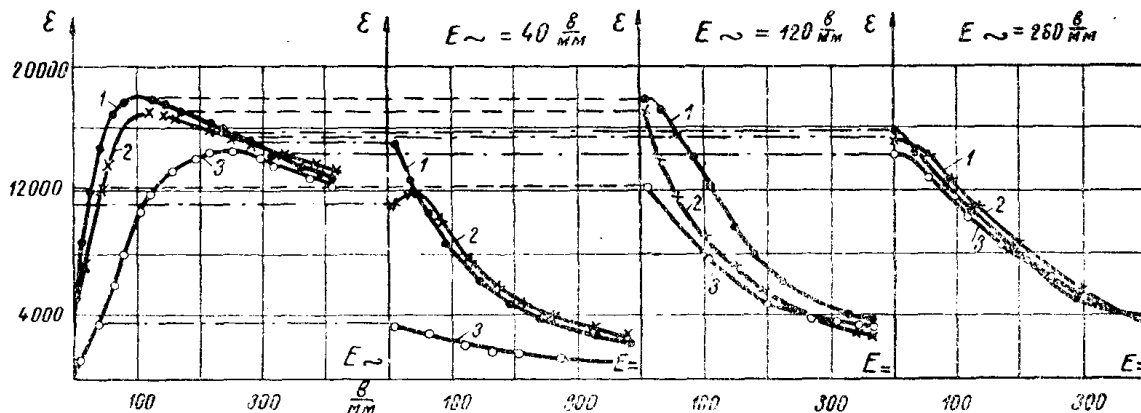


Рис. 7. Зависимость диэлектрической проницаемости вариконда ВК-1 от напряженности поля:

- а) переменного ( $\sim$ );
- б) постоянного смещающего поля при разных температурах ( $=$ )
  1.  $t = 60^{\circ}\text{C}$ ; 2.  $t = +20^{\circ}\text{C}$ ; 3.  $t = -60^{\circ}\text{C}$ .

Если переменное поле выбрано достаточно большим, например,  $E = 120$  в/мм или  $260$  в/мм, величины диэлектрической проницаемости при температурах  $+60$ ,  $+20$  и  $-60^{\circ}$  незначительно отличаются друг от друга; наклон реверсивных зависимостей  $\epsilon = f(E)$  ВК-1 для трех указанных температур также примерно одинаков (рис. 7-б).

Таким образом, при напряженности переменного поля от 120 в/мм и выше на нелинейных элементах из вариконда ВК-1 можно получить реверсивные зависимости  $\epsilon$ , мало меняющиеся в широком интервале температур.

Высокая нелинейность вариконда в широком интервале температур в сочетании с высокой механической прочностью обеспечит этому материалу широкое применение в технике.

## Особенности кристаллической структуры вариконда ВК-1

Титанат бария и вариконд ВК-1 по ряду физических характеристик довольно близки друг к другу. Оба материала готовятся методом керамической технологии и являются поликристаллами. Размеры кристаллов около 6–15 мкм. Плотность их около 6 г/см<sup>3</sup>, механическая прочность не менее 1000 кг/см<sup>2</sup>. Титанат бария и вариконд ВК-1 являются сегнетоэлектриками в широком интервале температур, точка Кюри первого 120°С, второго 80°С. Зависимости  $\epsilon$  от температуры и напряженности поля для обоих сегнетоэлектриков аналогичны. В то же время степень нелинейности их различна. Нелинейные свойства сегнетоэлектриков можно связать с их кристаллическим строением.

Ранее рентгеновскими исследованиями было установлено, что поликристаллический титанат бария, обладающий сегнетоэлектрическими свойствами, имеет структуру типа перовскит.

При изменении температуры кристаллическая решетка титаната бария претерпевает изменения. Начиная от температур выше точки Кюри, решетка титаната бария трижды переходит из одной модификации в другую, из кубической в тетрагональную, затем в орторомбическую и, наконец, в ромбоэдрическую. Эти переходы происходят при тех же значениях температуры, при которых диэлектрическая проницаемость обнаруживает максимумы. Первый максимум имеет место при температуре точки Кюри при 120°С и отчетливо проявляется в области слабых полей. Второй и третий максимумы  $\epsilon$  при температуре около нуля и —80°С отчетливо обнаруживаются при повышенной напряженности поля.

Выше точки Кюри титанат бария имеет идеальную кубическую решетку. В интервале температур от 120°С до нуля решетка является тетрагональной; при 20°С отношение осей составляет  $\frac{c}{a} = 1,0101$ .

Вариконд ВК—1 по составу мало отличается от титаната бария (в основном он состоит из титаната бария и небольшого количества добавок). Введение добавок приводит к смещению точки Кюри вариконда к 80°С и значительному изменению температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Для вариконда значительно острее, чем в титанате бария, в области сравнительно слабого поля проявляется второй и третий максимумы в кривой  $\epsilon = f(E)$ . Если для титаната бария точки перехода отделены друг от друга почти на 100°, то для вариконда максимумы сближены и проявляются при температуре около +80, +30 и —30°С. Рентгеноструктурные исследования вариконда ВК—1 и титаната бария были выполнены в широком интервале температур от 20 до 200°С.<sup>1)</sup> Наблюдается некоторое отличие структуры титаната бария и вариконда (рис. 8). Кубическая решетка титаната бария сохраняется до точки Кюри 120°С, вариконда до 80°С. При температуре выше 120°С кубическая ячейка вариконда немного больше, чем ячейка титаната бария, параметры ячейки следующие:

<sup>1)</sup> Рентгеновские исследования были выполнены в НИИ Прохвятиловым В. Г. и Гиндиным Е. И. Дебаегранмы снимались в камере диаметром 114,6 мм асимметричным методом на медном излучении рентгеновской трубки при напряжении 30 кв. токе 10 ма.

Температура °C	Размеры ячейки в кХ ± 0,002	
	Титанат бария	Вариконд ВК-1
120	4,000	4,005
150	4,002	4,007
200	4,005	4,014
230	4,008	—

Ниже точки Кюри решетка титаната бария становится тетрагональной с постепенно изменяющимся соотношением осей. Как видно из рис. 8, наши данные для титаната бария хорошо согласуются с данными Мегоу.

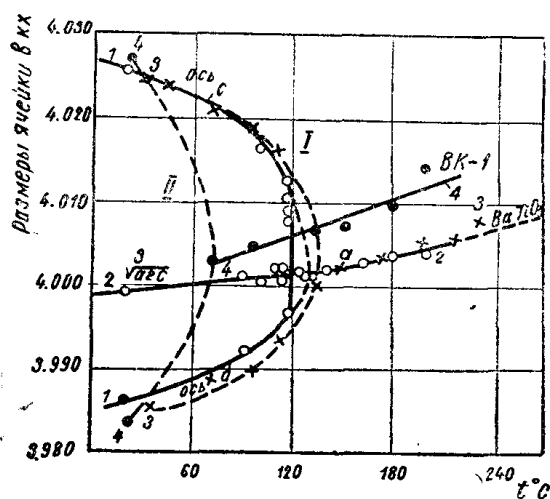


Рис. 8. Изменение размеров ячейки с температурой для  $\text{BaTiO}_3$  и вариконда ВК-1.

1 — 1 и 2 — 2 по данным Мегоу,

3 — 3 и 4 — 4 по данным Прохвятилова В. Г. и Гиндина Е. И.

I — кубическая фаза.

II — тетрагональная фаза.

Образцы вариконда ВК-1 ниже точки Кюри имеют тетрагональную структуру типа перовскита. Рентгенограммы были сняты при температуре +20, +37 и +50°C. Параметры кристаллической решетки при температурах ниже точки Кюри удалось определить только на образцах, обжиг которых был проведен при температуре на 20 ÷ 30° ниже температуры спекания. Для плотно спеченных образцов на рентгенограммах, снятых ниже точки Кюри, линии под большими углами были сильно размыты и параметры не были определены.

Специально проведенный ряд обжигов материала с длительной выдержкой при конечной температуре обжига (от 2 до 24 часов) и увеличение времени экспозиции при снятии рентгенограммы не привели к повышению четкости линий на рентгенограммах.

Поэтому пришлось отказаться от предположения о том, что образцы вариконда не были достаточно спечены и кристаллическая решетка их недостаточно сформирована.

Размытость линий на рентгенограммах при комнатной температуре и в интервале от 20°C до точки Кюри можно, по нашему мнению, объяснить следующим образом. Решетка вариконда ВК-1 вблизи комнатной температуры имеет неустойчивую кристаллическую структуру. В ней возможны легкие переходы из одной модификации в другую. Достаточно сравнительно небольшого внешнего воздействия, чтобы изменить параметры решетки и ее структуру. Вероятно, так же как и в титанате бария, решетка вариконда при изменении температуры претерпевает три кристаллографических изменения. Для титаната бария эти изменения происходят при тех же температурах, при которых диэлектрическая проницаемость проходит через максимумы. Для вариконда ВК-1  $\epsilon$  проходит через максимумы при температурах около +80, +30 и -30°C. Можно считать, что при этих же температурах ячейка вариконда также претерпевает изменения. При этом разность энергии двух модификационных состояний для вариконда много

меньше, чем для титаната бария. В интервале температур от  $+20^\circ$  до  $+80^\circ\text{C}$  диэлектрическая проницаемость вариконда дважды проходит через пик, и, повидимому, два раза меняется структура решетки. Энергетически эти две решетки мало отличаются одна от другой. На рентгенограммах в указанном интервале температур можно было бы ожидать наличие линий, отвечающих двум структурам. Если считать, что структуры этих решеток достаточно близки, то станет понятным появление на рентгенограммах размытых линий.

Далее можно допустить, что если в веществе при изменении температуры происходит достаточно легко переход структуры из одной модификации в другую, то воздействием внешнего электрического поля можно также вызвать изменение размеров ячейки или ее перестройку. Для вариконда ВК-1 изменения решетки при воздействии температуры происходят легче, чем для титаната бария. Можно считать, что воздействие электрического поля вызовет большие изменения решетки вариконда, чем титаната бария. Выше было указано, что вид кривой температурной зависимости  $\epsilon$  меняется в значительно большей степени для вариконда, чем для титаната бария при одном и том же изменении напряженности электрического поля. Резкое изменение диэлектрической проницаемости вариконда от напряженности поля также можно связать с изменением структуры вещества. Для образца вариконда следует приложить более низкое поле, чем для титаната бария, чтобы вызвать перестройку ячеек и вместе с этим насыщение поляризации или максимум диэлектрической проницаемости. Для подтверждения высказанного предположения о влиянии электрического поля на структуру вещества, кроме изучения электрических характеристик, было бы интересно получить рентгенограммы сегнетоэлектриков с наложением и без наложения электрического поля. Такие опыты нам не удалось выполнить из-за отсутствия оборудования.

Изучение коэффициента термического расширения дилатометрическим методом позволяет судить о структурных изменениях решетки вещества [14]. Известно, что при температуре ниже точки Кюри в сегнетоэлектриках возникает не только спонтанная поляризация, но и связанная с нею спонтанная электрострикционная деформация. Продольная электрострикция в направлении спонтанной поляризации или поля сопровождается обратной ей по знаку поперечной электрострикцией; обычно в точках перехода имеет место изменение объема тела и вместе с этим наблюдается объемная электрострикция. При нагревании сегнетоэлектрика его размеры изменяются за счет обычного теплового расширения, а при переходе из сегнетоэлектрической области в несегнетоэлектрическую или через точки превращений решетки, также и за счет изменения электрострикционных деформаций, обусловленных изменением спонтанной поляризации.

Дилатометрический метод является весьма чувствительным и позволяет получать данные о небольших изменениях структуры вещества даже в тех случаях, когда рентгеновскими методами не удастся обнаружить этих изменений.

Дилатометрические исследования были выполнены нами на образцах титаната бария и вариконда в области положительных температур от  $+20$  до  $+150^\circ\text{C}$ <sup>1)</sup>. Данные по относительному удлинению  $\frac{\Delta l}{l}$  и коэффициенту линейного расширения  $\alpha$  титаната бария полностью совпадают с ранее полученными В. И. Оделевским [15] (методика дилатометрических измерений изложена в работе [15]). Кроме обычных дилатометрических измерений,

<sup>1)</sup> Дилатометрические измерения титаната бария и вариконда выполнены в нашей лаборатории дипломантом Киевского политехнического института Капичиным И. И.

нами изучалось влияние электрического поля, как переменного так и постоянного, на величину удлинения и коэффициенты линейного расширения.

Для титаната бария в исследуемом интервале температур обнаружен один резко выраженный минимум в точке Кюри в кривой коэффициента линейного расширения от температуры. Для вариконда обнаружено два минимума при температуре точки Кюри и около 30°C. Эти два минимума менее глубоки, чем для титаната бария (рис. 9).

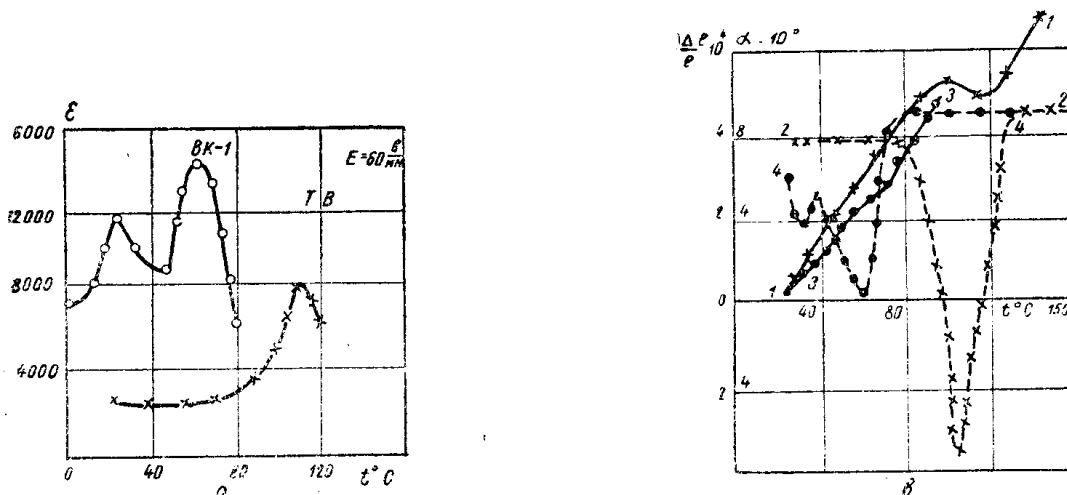


Рис. 9. а) Зависимость диэлектрической проницаемости; в) удлинения и коэффициенты линейного расширения вариконда ВК-1 и титаната бария от температуры.

	BaTiO <sub>2</sub>			BK-1	
$\frac{\Delta l}{l}$	1	- × - × - × - 1	$\Delta l/l$	3	● - ● - ● - ● 3
α	2	× - - × - - × - - 2	α	4	● - - - ● - - - ● - - - 4

Наличие минимума в кривой коэффициента линейного расширения от температуры свидетельствует о положительном знаке объемной электрострикции сегнетоэлектрика.

На связь между зависимостью  $\epsilon = f(E_{\perp})$  и величиной электрострикции ранее указывал Г. А. Смоленский и др. при изучении сегнетоэлектрических свойств некоторых твердых растворов [16].

По нашим представлениям, два минимума в кривой  $\alpha = f(t)$  соответствуют двум точкам фазового перехода кристаллической решетки вариконда ВК-1.

Наложение электрического поля напряженностью около 200 в/мм оказывает заметное влияние на вид температурной характеристики  $\epsilon$  вариконда и незначительно влияет на зависимость  $\epsilon$  титаната бария. Аналогичное влияние электрическое поле оказывает на температурную характеристику относительного удлинения и коэффициента термического расширения сегнетоэлектриков. Для титаната бария при этих напряженностях поля не наблюдается изменения в величинах  $\frac{\Delta l}{l}$  и  $\alpha$ , измеренных при наложении поля

и без поля. Для вариконда совершенно четко установлено влияние поперечного электрического поля на кривую термического расширения. Нами показано, что сравнительно небольшое поперечное поле, как переменное, так и постоянное смещает кривую температурной зависимости  $\alpha = f(t)$  и вариконда ВК-1 от положения этой кривой, полученной без наложения поля (рис. 10, 11, 12). Постоянное электрическое поле приводит к попе-

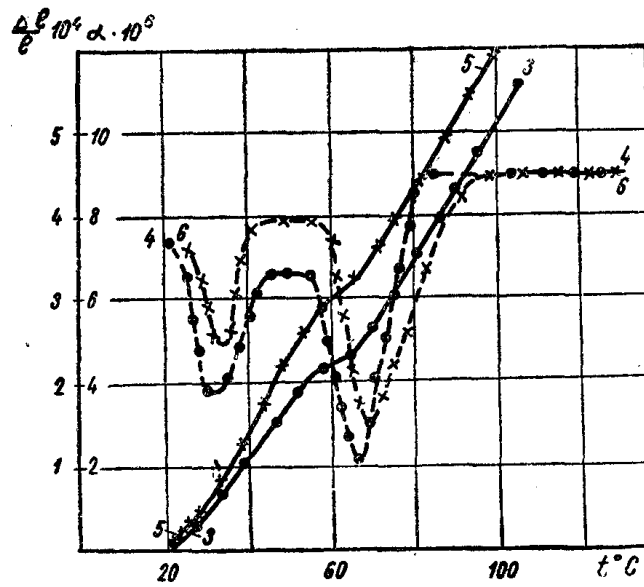


Рис. 10. Температурная зависимость относительного удлинения  $\Delta l/l$  и коэффициента линейного расширения  $\alpha$  для вариконда ВК—1 без поля и при наложении поля.

$$\left. \begin{array}{l} 3 - 3 \Delta l/l \\ 4 - 4 \alpha \end{array} \right\} E = 0; \quad \left. \begin{array}{l} 5 - 5 \Delta l/l \\ 6 - 6 \alpha \end{array} \right\} E = 200 \text{ в/мм}$$

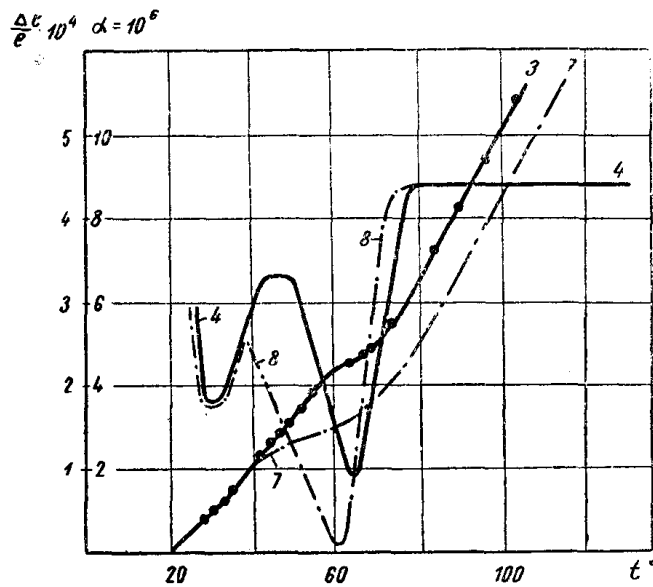


Рис. 11. Температурная зависимость относительного удлинения  $\Delta l/l$  и коэффициента линейного расширения  $\alpha$  для вариконда ВК—1 без поля и при наложении переменного напряжения.

$$\left. \begin{array}{l} 3 - 3 \Delta l/l \\ 4 - 4 \alpha \end{array} \right\} E = 0, \quad \left. \begin{array}{l} 7 - 7 \Delta l/l \\ 8 - 8 \alpha \end{array} \right\} E_{\sim} \neq 0.$$

речному сжатию образца (рис. 10), переменное—к удлинению (рис. 11). Эти данные можно считать предварительными, однако уже и сейчас можно полагать, что воздействие электрического поля вызывает изменение структуры сегнетоэлектрика, и это изменение происходит тем сильнее, чем выше

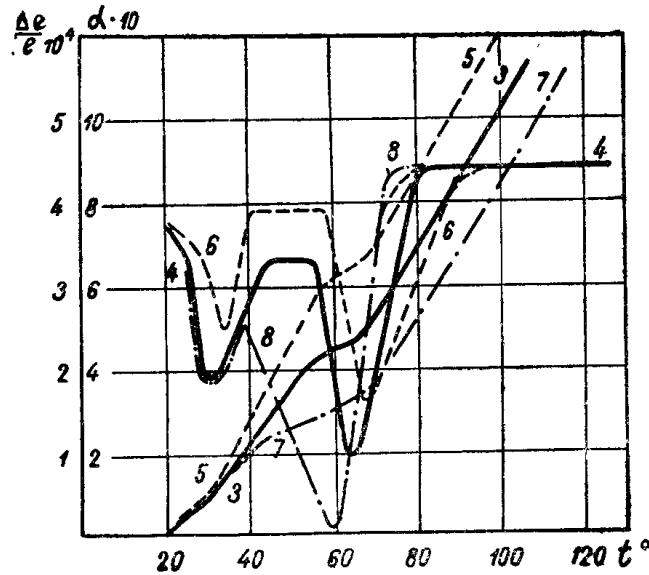


Рис. 12. Температурная зависимость  $\Delta l/l$  и  $\alpha$  для вариконда ВК—1 в поле и без наложения поля.

$$\left. \begin{array}{l} 3-3 \Delta l/l \\ 4-4 \alpha \end{array} \right\} E=0; \quad \left. \begin{array}{l} 5-5 \Delta l/l \\ 6-6 \alpha \end{array} \right\} E \sim \neq 0 \quad \left. \begin{array}{l} 7-7 \Delta l/l \\ 8-8 \alpha \end{array} \right\} E \sim \neq 0.$$

нелинейные свойства. Можно полагать, что чем легче происходят структурные превращения вещества из одной модификации в другую, тем выше будет нелинейность сегнетоэлектриков.

### Заключение

В связи с высокими нелинейными свойствами вариконда ВК—1 появилась реальная возможность использования этого материала для замены электронных ламп в различных радиоустройствах. Сохранение высоких нелинейных свойств в широком интервале температур еще более расширяет возможность его применения.

Нелинейные элементы из вариконда используются в умножителях частоты, диэлектрических усилителях сигналов низких и высоких частот и постоянного тока, стабилизаторах напряжения, для частотной модуляции, причем в диэлектрических частотных модуляторах достигается значительная девиация частоты. Зависимость диэлектрической проницаемости от постоянного смещающего поля позволяет регулировать частоту колебательного контура, а также величину переменного тока в цепи с помощью управляющего постоянного напряжения. Нелинейные элементы из вариконда могут служить для настройки входных контуров приемников, для осуществления переменной селективности в каскадах промежуточной частоты и подстройки различных фильтров.

Заслуживают внимания случаи применения нелинейных элементов в автоматике и телемеханике. Значительная крутизна гистерезисной кривой вариконда позволит применять их для создания запоминающих элементов счетнорешающих устройств. Сегнетокерамические материалы с высокими нелинейными свойствами найдут широкое применение в аппаратах и устрой-



ствах, которые должны работать в условиях больших ускорений, вибрации и от которых требуется безусловная безотказность действия.

Мы отметили лишь некоторые случаи применения варикондов. Дальнейшие исследования их свойств, получение материалов с более высокой нелинейностью, а также теоретические и экспериментальные исследования радиотехнических и электротехнических схем с нелинейными элементами из вариконда определяют новые области их применения.

Применение варикондов в сочетании с транзисторами, магнитными элементами и другими представителями нелинейных элементов приведет к созданию надежной, дешевой, безотказно действующей и долговечной аппаратуры и устройств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Курчатов. Сегнетоэлектрики ГТТИ, 1933.
2. У. Кэди. Пьезоэлектричество и его практические применения, Н. Л. 1949.
3. Г. А. Смоленский. ДАН СССР, т. XX, № 3, 1950.
4. Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН БО, 41, 1948.
5. В. П. Вологдин. Электричество № 8, 1946.
6. Г. И. Сканава и М. Д. Нейман. Электричество № 7, 1949.
7. Д. М. Казарновский. Электричество № 10, 1953.
8. Д. М. Казарновский. Электричество № 2, 1954.
9. Н. П. Богородицкий и Т. Н. Вербицкая. Ж. Т. Ф., XXII, 12, 1952.
10. Н. П. Богородицкий и Т. Н. Вербицкая, ДАН, Новая серия, том XXXIX, № 3, 1953.
11. Т. Н. Вербицкая, ДАН, том 100, № 1, 1955.
12. Г. А. Смоленский. Ж. Т. Ф., XXI, 9, 1951.
13. Г. А. Смоленский, М. А. Карамышев и К. И. Розгачев, ДАН СССР. XXIX, № 1, 1951.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
5	15 сверху	Зинерман	Зингерман
9	2 снизу	пробивкой напряженности	пробивной напряженностью
13	4 сверху	$\varepsilon_m \cong 4 \frac{h}{2\pi}$	$\varepsilon \cong 4 \frac{h}{2\pi} \omega$
24	подпись под рисунком	рис.	рис. 9.
50	14 сверху	$\frac{1}{M_L^{ак}} = \left\{ \frac{1}{M} \right.$	$\frac{1}{M_L^{ак}} = \left\{ \frac{1}{M_-} \right.$
53	10 сверху	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$
57	5 сверху	$\left( 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}} e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2} \right)$	$\left( 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}} e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2} \right)$
64	Уравнение (87)	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{1}{l_0}}$	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{l_1}{l_0}}$
65	18 снизу	$I \div 2\varepsilon_p$	$I + 2\varepsilon_p$
85	7 снизу	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-}$	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-2}$
111	2 сверху	производимости	проводимости
111	8 и 10 сверху	активизации	активации
120	5 сверху	прочности химического	прочности от химического
135	литерат. 6	стр. . .	стр. 113
147	11 снизу	$\varepsilon \cong 1000$	$\varepsilon \approx 1000$
148	подпись к рис. 4.	<i>Иразр. Ипроб.</i>	<i>Иразр. / Ипроб.</i>
204	рис. 1	KbBr	RbBr
253	подпись к рис. 6	$2 - f = 4 \cdot 10^3 \text{ гц}; 3 - f = 10^2 \text{ гц}$	$2 - f = 4 \cdot 10^2 \text{ гц}; 3 - f = 10^3 \text{ гц}$
273	7 сверху	KCl	KCl
290	подпись к рис. 4	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
294	1 снизу	от 10	от $10^{-4}$ при $f = 2 \cdot 10^7$ до 6 10
282		таблица	таблица 2
324	3 сверху	стр. 269	стр. 251
336	16 снизу	[3,4]	[3]
337	10 сверху	[5]	[4]
337	4 снизу	[6]	[5]
337	1 снизу	[7]	—
338	2 сверху	[8]	[6]
338	4 и 5 сверху	[9,10]	[7,8]
339	8 снизу	[11,12]	[9,10]
340	14 сверху	[13]	[11]
347	23 снизу	[14]	[12]
347	3,4 снизу	[15]	—
348	17 снизу	[16]	[13]
350	4 сверху	$\psi_{\varphi} [M] x = \text{Const}$	$\psi_{\varphi} [M] x = \text{Const}$
451	1 снизу	механический	технический