

Фазовые переходы в $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$

© К.Г. Абдулвахидов, И.В. Мардасова, Т.П. Мясникова, М.А. Витченко, Э.Н. Ошаева

Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: phys.kam@mail.ru

(Поступило в Редакцию 20 августа 2008 г. В окончательной редакции 14 июля 2009 г.)

Рентгенодифрактометрическим, электрофизическими и оптическими методами изучены разупорядоченные и частично упорядоченные сегнетоэлектрические монокристаллы $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ в широком интервале значений температуры. В низкотемпературной области при $T = -40^\circ\text{C}$ обнаружен фазовый переход, который подтверждается как электрофизическими, так и рентгенодифрактометрическими методами.

Характерной особенностью свинецсодержащих релаксорных сегнетоэлектриков с общей формулой $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ (B' и B'' — разновалентные катионы в идентичных кристаллографических позициях), к которым относится и скандотанталат свинца $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PST), является то, что, варьируя температурный интервал кристаллизации (спекания) [1–3], механообработкой [4,5] или последующей термообработкой можно влиять на степень упорядоченного размещения катионов Sc^{+3} и Ta^{+5} и тем самым переводить кристалл от релаксорного состояния в классическое сегнетоэлектрическое состояние, и наоборот.

В большинстве работ, посвященных изучению физических свойств упорядоченного или разупорядоченного состояний PST, измерения проводились в основном при положительных температурах, тогда как область низких температур мало исследована. В работе [6] от гелиевых температур до 130°C изучены диэлектрические свойства, теплоемкость и поляризационные характеристики тонких пленок PST с добавкой Mn и обнаружены аномалии этих свойств в окрестностях температур -223 , -173 , -113 и -40°C , но приведенные результаты представляют, по выражению авторов, скорее предмет дискуссии, нежели утверждение наличия фазовых переходов (ФП) при этих температурах.

В [7] проведены измерения диэлектрических свойств упорядоченных и разупорядоченных керамических образцов PST с разной степенью дефектности, и для объяснения аномалий диэлектрической проницаемости в этой работе предлагается модель, включающая помимо сегнетофазы и неполярную фазу. В образцах с вакансиями PbO в области низких температур наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости, однако в этой работе нет сведений о ФП в области низких температур.

Целью настоящей работы является изучение физических свойств разупорядоченных и частично упорядоченных монокристаллов PST в широком интервале значений температуры методами электрофизики, оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа и установление корреляции между структурными особенностями и электрофизическими свойствами.

Эксперимент

Изученные в настоящей работе кристаллы были выращены методом массовой кристаллизации расплавов в растворе в НИИ физики ЮФУ и имели форму параллелепипеда с линейными размерами от 1 до 2 mm и были без видимых в оптический микроскоп дефектов.

Изучение температурной зависимости диэлектрических свойств осуществлялось с помощью моста переменного тока P5016 на частоте 10 kHz, а электропроводности — с помощью универсального вольтметра-электротметра В7-30 и вакуумной камеры [8], позволяющей проводить изучение электрофизических свойств и доменной структуры монокристаллов в интервале от азотных температур до 250°C . Рентгенодифрактометрические измерения проводились сканированием узла 400 обратной решетки методом $\Theta - 2\Theta$ на дифрактометре HZG-4B ($\text{CoK}\alpha$ -излучение) в интервале значений температуры от -100 до 50°C с помощью низкотемпературной камеры, устанавливаемой на гониометрической головке. Камера была выполнена и устанавливалась аналогично описанной в [9] высокотемпературной камере, а криостат-испаритель — подобно приведенному в [10] и устанавливался на гониометрической приставке ГП-14 над камерой. Все конструкционные части были изготовлены из дюралюминия, а в качестве теплоизолирующего материала применялся пенопласт. Сочленения камеры и криостата-испарителя осуществлялось латунной гофрой, что позволяло в процессе работы отъюстировать кристалл. Управление дифрактометром и обработка дифракционных данных осуществлялись с помощью компьютера. Погрешность измерения параметров решетки составляла $\pm 0.0001 \text{ \AA}$. Спектры оптического поглощения кристаллов из той же партии в инфракрасном диапазоне (3500–14 500 nm) и видимой области (400–750 nm) изучены на спектрофотометрах ИКС-14А и СФ-14 в интервале 20 – 200°C . Стабилизация температуры во всех измерениях осуществлялась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Результаты и обсуждение

Диэлектрические измерения показали, что в интервале отрицательных значений температуры $-40 - -30^\circ\text{C}$ наблюдается слабая аномалия температурного хода ϵ , заключающаяся в немонотонном характере ее изменения, и более четкая аномалия тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$, а при положительных температурах ϵ достигает максимума в окрестности 10°C (рис. 1).

Ранее в работе [11] на температурной зависимости удельной электропроводности $\Sigma(T)$ скандониобата свинца $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в области ФП было обнаружено скачкообразное изменение Σ . Поэтому представляло интерес изучение поведения Σ PST при ФП.

В интервале значений температуры от -50 до -40°C Σ уменьшается достаточно резко (рис. 2). Последующее увеличение температуры привело к монотонному росту, и в окрестности температуры 10°C наблюдался максимум Σ с дальнейшим резким ее уменьшением. Скачки, наблюдаемые при более высоких температурах, обусловлены, скорее всего, ФП областей кристалла с более

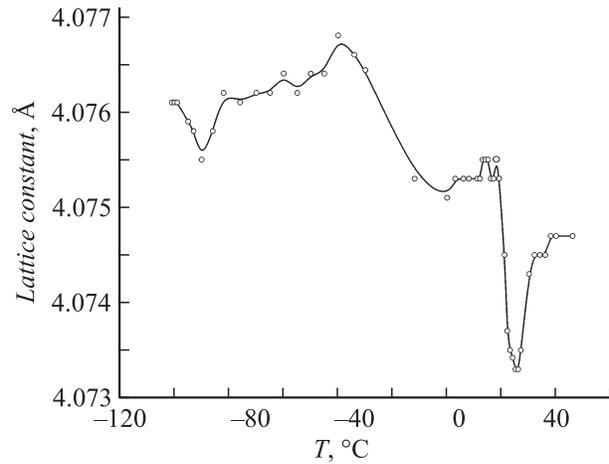


Рис. 3. Температурная зависимость параметра решетки a монокристалла $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$.

высокими значениями степени химического порядка s . Такой кристалл состоит из областей с близкими значениями свободной энергии и отличающимися величинами и направлениями векторов P_s , значениями температур Кюри T_c , параметром решетки a и т. д. Следует отметить, что при электрофизических измерениях релаксорных сегнетоэлектриков не всегда четко выявляются локальные ФП — все определяется чувствительностью методами и долями, занимаемыми разными областями в целом объеме образца, но они всегда вносят вклад в размытие ФП.

На температурной зависимости параметра решетки a в окрестностях -40 и 18°C были обнаружены аномалии (рис. 3), обусловленные спонтанной деформацией при ФП в этих точках. Первая из них по температуре совпадает с обнаруженной в [6] аномалией. Наличие ФП в окрестности -40°C подтверждает и температурный ход спонтанной поляризованности P_s (рис. 2). Петли гистерезиса в области -40°C имели насыщенный характер.

Результаты температурных исследований спектров поглощения пластинчатого кристалла PST с ориентацией направления $[100]$, перпендикулярной развитой грани кристалла, приведены на рис. 4. В видимой области наблюдаются две полосы с максимумами поглощения (1) 400 и (2) 700 nm. При нагревании кристалла край полосы (1) смещается в длинноволновую область и подчиняется правилу Урбаха. Параметр, характеризующий наклон прямолинейной зависимости логарифма коэффициента поглощения K от энергии падающего света $\sigma = (\Delta \ln K / \Delta h\nu)kT$, имеет резонансные минимумы при 30 и 120°C . В температурной зависимости энергетического положения края поглощения E_g^k (при постоянном коэффициенте поглощения) отмечают следующие особенности: в режиме нагрева кристалла вблизи 30°C (при $\ln K = 2.05$) E_g^k скачком уменьшается на 0.2 eV , а в области 120°C увеличивается на 0.28 eV . Поэтому можно было предположить, что ФП имеют место при 30 и 120°C . Однако рентгенодифрактометрическими измерениями ФП при 120°C нами не изучен,

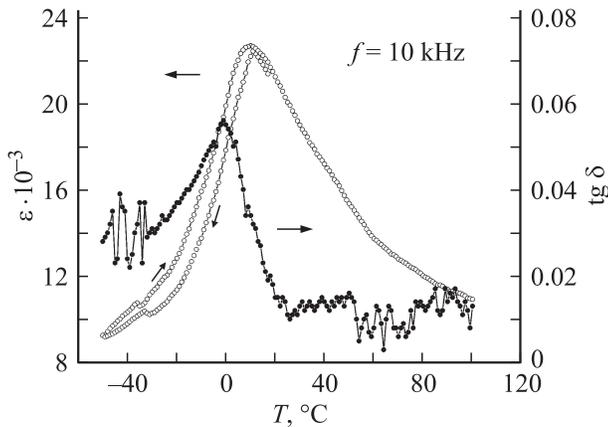


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ монокристалла $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$.

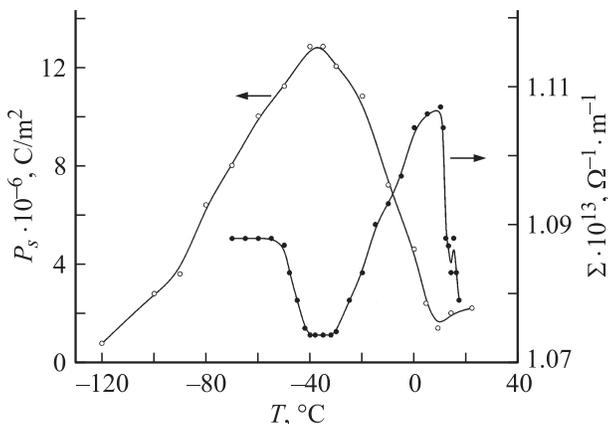


Рис. 2. Температурная зависимость спонтанной поляризованности P_s и удельной электропроводности Σ монокристалла $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$.

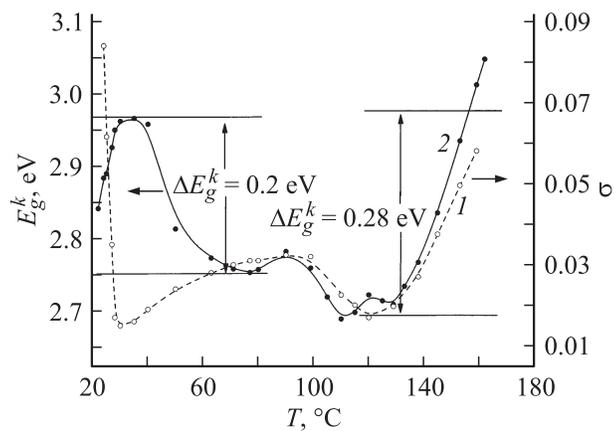


Рис. 4. Температурная зависимость энергетического положения края поглощения E_g^k и параметра σ монокристалла $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$.

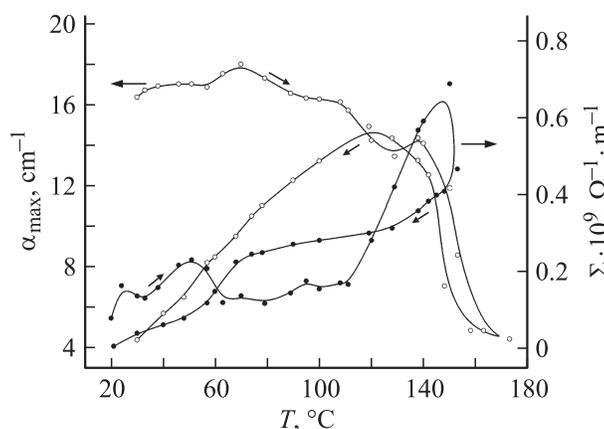


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента поглощения α и удельной электропроводности Σ монокристалла $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$.

а ФП при 30°C коррелирует с возрастанием параметра решетки a в окрестности этой температуры (рис. 3). Константа электрон-фотонного взаимодействия g [12,13] ниже 30°C равна 15.7, в интервале $30\text{--}120^\circ\text{C}$ $g = 13.3$, выше 120°C $g = 18$, т.е. велика по сравнению с BaTiO_3 , где $g = 1\text{--}3$. Энергия эффективного фонона, наиболее сильно взаимодействующего с электроном, ниже 30°C равна 538 cm^{-1} , в интервале $30\text{--}120^\circ\text{C}$ 591 cm^{-1} выше 120°C — 689 cm^{-1} [12,13]. Полоса (2) имеет колоколообразный вид и при 120°C имеет полуширину 0.3 eV . Она может быть связана с F -центрами в кристалле PST [14]. Эта полоса характеризуется резким ростом интегральной интенсивности выше 120°C .

В ближней ИК-области наблюдается полоса поглощения с частотой максимума $13\,270\text{ cm}^{-1}$, причем коэффициент поглощения с низкочастотной стороны меньше, чем с высокочастотной, что характерно для полярона большого радиуса с энергией связи $\hbar\omega_{\text{max}}/3 = 0.55\text{ eV}$ [15]. Величина энергии активации из измерений электропроводности в области ниже 30°C равна 0.45 eV , а выше 100°C — 0.72 eV . Как видно из рис. 5,

коэффициент поглощения в максимуме α_{max} полосы $13\,270\text{ cm}^{-1}$ сильно уменьшается при температуре выше 150°C , что по-видимому соответствует разрушению поляронного состояния, т.е. переходу в делокализованное состояние [16,17]. Уменьшение коэффициента поглощения в максимуме α_{max} полосы $13\,270\text{ cm}^{-1}$ коррелирует с резким ростом проводимости для этого кристалла выше 120°C (рис. 5). В данном случае имеет место более упорядоченный кристалл, чем при электрофизических измерениях.

Таким образом, проанализировав результаты изучения разупорядоченных и частично упорядоченных кристаллов PST, можно утверждать, что аномалии, наблюдаемые на температурных зависимостях электрофизических свойств, коррелируют со структурными изменениями при этих же значениях температуры, в разупорядоченных монокристаллах PST помимо известного фазового перехода с максимальным значением диэлектрической проницаемости ϵ , в интервале температур $-40\text{--}-30^\circ\text{C}$ существует еще один структурный ФП при сохранении сегнетоэлектрического состояния.

Список литературы

- [1] Stenger C.G.F., Buggraaf A.J. // Sol. Stat. Comm. 1979. Vol. 32. P. 989–982.
- [2] Stenger C.G.F., Buggraaf A.J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. Vol. 61. P. 275–285.
- [3] Stenger C.G.F., Buggraaf A.J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. Vol. 61. P. 653–664.
- [4] Витченко М.А., Мардасова И.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 4. С. 45–50.
- [5] Абдулвахидов К.Г., Витченко М.А., Мардасова И.В., Ошадзева Э.Н. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 131–133.
- [6] Dawber M., Rios S., Scott J.F., Zhang Qi, Whatmore R.W. // Fundamental physics of ferroelectrics. Proc. 1st Williamsburg Ferroelectrics Workshop. Williamsburg VA, USA, 2001. P. 1–10.
- [7] Chu F., Setter N., Tagantsev A.K. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 8. P. 5129–5134.
- [8] Абдулвахидов К.Г., Горбунова А.Г. // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 5. С. 211–212.
- [9] Абдулвахидов К.Г., Куприянов М.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 5. С. 232–233.
- [10] Хейкер Д.М. Рентгеновская дифрактометрия кристаллов. Л.: Машиностроение, 1973. 256 с.
- [11] Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Мясникова Т.П., Коган В.А. и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 3. С. 489–494.
- [12] Мясникова Т.П., Гах С.Г., Шалаев В.Н. // Кристаллография. 1998. Т. 43. Вып. 3. С. 502.
- [13] Myasnikov E.N., Spinko R.I., Shalaeva E.A., Myasnikova T.P. // Ferroelectrics. 1998. Vol. 214. P. 177.
- [14] Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. М.: Наука, 1977. 295 с.
- [15] Emin D. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. N 18. P. 13 691–13 708.
- [16] Мясников Э.Н., Мясникова А.Э. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. Вып. 4/10. С. 1386–1397.
- [17] Myasnikova A.E. // Phys. Lett. A. 2001. Vol. 291. P. 439–446.