

- [5] Закревский В. А., Шульдинер А. В. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. № 3. С. 139—142.
- [6] Смирнов Б. И. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 9. С. 2689—2696.
- [7] Самойлова Т. В. // Автореф. канд. дис. Л., ФТИ АН СССР, 1979.
- [8] Смирнов Б. И., Ефимов Б. А. // Кристаллография. 1966. Т. 11. № 2. С. 323—324.
- [9] Смирнов Б. И., Борсенко А. В. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 6. С. 1755—1760.
- [10] Смирнов Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов / Под ред. Ю. А. Осипьяна. Л., 1981. 235 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
8 февраля 1990 г.

УДК 537.226.33

© Физика твердого тела, том 32, № 8, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 8, 1990

ВКЛАД ПРОСТРАНСТВЕННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРЯДКА В РАЗМЫТИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

А. А. Боков, М. А. Малицкая, И. П. Раевский, В. Ю. Шонон

В ряде работ, опубликованных в последние годы [1-4], экспериментально показано, что в сложных перовскитах и, в частности, в $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PIN) степень размытия сегнетоэлектрического (СЭ) фазового перехода зависит от степени упорядоченности s в размещении различных ионов по одинаковым кристаллографическим положениям (композиционного порядка). Изменение величины s в этих исследованиях осуществляли следующим образом. Образцы отжигали при температурах, близких к температуре фазового перехода композиционный порядок—беспорядок ($\sim 1000^\circ\text{C}$), имеющегося в этих кристаллах, в течение времени, необходимого для установления путем диффузии равновесного для температуры отжига значения s . Затем их охлаждали, причем скорость охлаждения была настолько высокой, что величина s не успевала существенно измениться за время охлаждения и «замораживалась» при температурах, близких к комнатной. Оказалось, что степень размытия СЭ перехода увеличивается при уменьшении s и он из четкого в упорядоченных образцах (имеющих $s \approx 1$) становится сильно размытым в разупорядоченных (при $s \approx 0$).

Цель настоящей работы — показать, что в реальных кристаллах существенный дополнительный вклад в размытие СЭ перехода могут давать пространственные неоднородности величины s . На возможность такого вклада, связанного с известным фактом зависимости температуры СЭ перехода T_c от s , указывалось в [4].

Изучались кристаллы PIN, выращенные из раствора в расплаве по методике, описанной в [3]. Параметр s оценивался по величине T_c (возможность такой оценки, существующая благодаря однозначной связи между s и T_c , нередко используется при исследовании сложных перовскитов; см., например, [4, 5]). На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости ϵ образцов, не подвергавшихся после выращивания температурной обработке, наблюдались размытые максимумы [3]. Исследование этих кристаллов в поляризационном микроскопе показало, что СЭ переход происходит при разных температурах в разных частях образца (рис. 1). Приповерхностные области кристаллов имеют на 20—30 К более низкую температуру T_c , чем внутренние, очевидно за счет более низкой степени

порядка s (T_c уменьшается с уменьшением s [4]). Это согласуется с выводами работы [5], в которой показано, что кристаллы сложных перовскитов (исследовались $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$) растут разупорядоченными, причем их внутренние области успевают упорядочиться за время кристаллизации, а внешние, образовавшиеся позже, остаются разупорядоченными.

После отжига кристаллов при 600°C , который, согласно [3, 4], приводит к установлению высокой, однородной по объему, степени порядка, фазовый переход происходит в узкой температурной области (рис. 1).

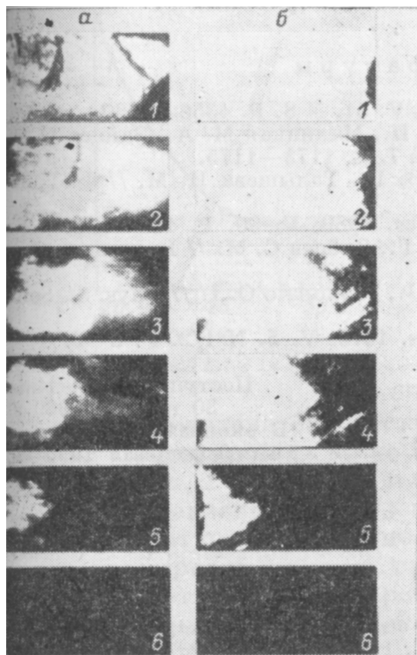


Рис. 1. Фотографии в скрещенных николях при разных температурах кристалла $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ непосредственно после выращивания (а) и после отжига при 800°C в течение 5 ч (б).

а: 1 — $T=20^\circ\text{C}$, 2 — 95, 3 — 105, 4 — 115, 5 — 120, 6 — 125; б: 1 — 40, 2 — 185, 3 — 187, 4 — 188, 5 — 189, 6 — 190.

Дополнительное размытие фазового перехода, связанное с неоднородностями степени композиционного порядка, может сильно изменять ход температурных зависимостей свойств. На рис. 2 представлена зависимость $\epsilon(T)$ для кристалла PIN, отожженного при 1020°C и затем закаленного (кривая 1). Такая обработка полностью разупорядочивает кристалл,

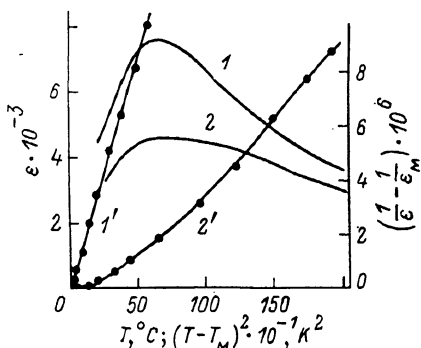


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ при частоте 1.6 кГц от температуры (1, 2) и величины $1/\epsilon$ от $(T - T_m)^2$ (1', 2') для кристалла $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, отожженного при 1020°C , 0.5 ч (1, 1') и затем при 400°C , 45 мин (2, 2').

$T_m, ^\circ\text{C}$: 1 — 65, 2 — 66.

т. е. во всем его объеме устанавливается значение $s=0$ и степень размытия максимума $\epsilon(T)$ становится наибольшей, такой, которая может быть достигнута в кристаллах PIN с пространственно-однородным распределением s [4]. В результате дополнительного отжига этого же кристалла при более низкой температуре в нем начинаются процессы упорядочения. Поскольку в реальных кристаллах PIN скорость этих процессов в различных частях объема различна [6], при недостаточном для достижения равновесного состояния времени отжига пространственная однородность распределения s нарушается, что ведет к сильному дополнительному размытию максимума $\epsilon(T)$ (рис. 2, кривая 2). Характер размытия, однако, будет при этом принципиально отличаться от однородного случая, при котором температурная зависимость ϵ в окрестности максимума во всех случаях, когда s существенно меньше 1, описывается соотношением $1/\epsilon = 1/\epsilon_m + B(T - T_m)^2$, где ϵ_m , T_m — максимальное значение ϵ и температура, при которой оно наблюдается [3]. В неоднородно-упорядоченных кристаллах это соотношение нарушается (рис. 2). Такое нарушение можно понять в рамках модели, в которой ϵ определяется релаксационной поляризацией полярных микрообластей [7]. Температурная зависимость величины $1/\epsilon$ имеет квадратичный характер благодаря тому, что температуры

Кюри этих микрообластей (в однородных неупорядоченных кристаллах) распределены по закону Гаусса. Неоднородности ε нарушают такое распределение. Масштаб этих неоднородностей не может быть определен на основе полученных нами данных. В принципе они могут иметь как макроскопические, так и микроскопические размеры [6]; в последнем случае это могут быть, например, зародыши упорядоченной фазы в неупорядоченной матрице.

Возможность дополнительного размытия СЭ фазового перехода за счет пространственных неоднородностей композиционного порядка необходимо учитывать при исследованиях сложных перовскитов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Setter N., Cross L. E. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 8. P. 4356—4360.
- [2] Смотряков В. Г., Боков А. А., Раевский И. П., Малцкая М. А., Зайцев С. М. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1983. Т. 19. № 7. С. 1172—1175.
- [3] Боков А. А., Раевский И. П., Смотряков В. Г., Талышева И. М. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 2. С. 608—610.
- [4] Bokov A. A., Rayevskiy I. P. // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 125—133.
- [5] Боков А. А., Раевский И. П., Смотряков В. Г., Зайцев С. М. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 5. С. 1301—1303.
- [6] Bokov A. A., Rayevskii I. P., Smotrakov V. G., Prokopalo O. I. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 93. N 2. P. 411—417.
- [7] Kirillov V. V., Isupov V. A. // Ferroelectrics. 1973. V. 5. N 1/2. P. 3—9.

Ростовский-на-Дону
государственный университет
НИИФ

Поступило в Редакцию
30 ноября 1989 г.
В окончательной Редакции
9 февраля 1990 г.

УДК 537.226.4

© Физика твердого тела, том 32, № 8, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 8, 1990

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕРМОЭДС ПРУСТИТА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ВЫШЕ 20 ГПа

А. Н. Бабушкин, В. Б. Злоказов

Прустит Ag_3AsS_3 является известным сегнетоэлектриком—полупроводником, и его физические свойства подробно изучены в широком интервале температур. В то же время практически неизвестно, как на свойства прустита влияет давление. В единственной известной нам работе [1] изучены спектры поглощения прустита в условиях гидростатических давлений до 2,6 ГПа. На основании полученных результатов авторы [1] оценили величину давления, при котором ширина запрещенной зоны прустита окажется равной нулю, — 25 ГПа.

Целью нашей работы являлось изучение влияния давления 20—40 ГПа на температурные зависимости электросопротивления (в интервале температур 77—300 К) и термоэдс (при 300 К) прустита.

Для генерации давления использовали камеру высокого давления (КВД) с наковальнями типа «закругленный конус—плоскость», изготовленными из синтетических поликристаллических алмазов «карбонадо» (АСПК) [2]. АСПК хорошо проводят электрический ток, сопротивление изготовленных из них КВД составляет единицы Ом и слабо возрастает с температурой. Это позволяет применять наковальни в качестве электрических контактов и при исследовании образцов с сопротивлением, превышающим сопротивление КВД без образца; вклад наковален не будет оказывать существенного влияния на изучаемые барические зависимости сопротивления. При измерениях термоэдс градиент температуры по образцу