

УДК 537.226 : 535.361

© 1991

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ЦИНКНИОБАТА СВИНЦА С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ РАЗМЫТИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

*Л. С. Камзина, Н. Н. Крайник, Л. М. Сапожникова,
С. В. Иванова*

Проведены комплексные исследования диэлектрических свойств, оптического пропускания, рэлеевского и комбинационного рассеяния света в сегнетоэлектрических кристаллах цинкниобата свинца с разными температурами Кюри. Показано, что кристаллы с более высокой температурой Кюри имеют более четкий фазовый переход, чем кристаллы с более низкой температурой. В температурном интервале 100—400 °С обнаружены регулярные пилообразные осцилляции интенсивности комбинационного рассеяния света, подтверждающие присутствие высокотемпературного фазового перехода при 400 °С.

Цинкниобат свинца $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN) является сегнетоэлектриком со структурой перовскита с размытым фазовым переходом: диэлектрическая проницаемость в области перехода проходит через широкий максимум и зависит от частоты; петли диэлектрического гистерезиса наблюдаются также значительно выше температуры перехода; в отсутствие электрического поля кристалл является оптически изотропным вплоть до температур жидкого азота.

В литературе имеются противоречивые данные о значениях температур максимума диэлектрической проницаемости в этом кристалле. Так, в работах [1, 2] $\epsilon(T)$ обнаруживала максимум в районе +140 °С, в то время как в работе [3] на кристаллах, выращенных из шихты, содержащей Na, максимум ϵ наблюдался в районе +50 °С. Сверхструктурных линий на рентгенограммах, которые свидетельствовали бы об упорядочении ионов Zn^{2+} и Nb^{5+} , обнаружено не было. Высказывалось предположение [3], что одной из причин различий является вхождение в решетку ионов Na, которые содержались в шихте при выращивании кристалла с меньшей температурой максимума ϵ . Однако окончательно причина различий не выяснена.

В настоящей работе продолжены исследования природы размытия фазового перехода и предпринята попытка разобраться в причинах различия температур максимума $\epsilon(T)$. Проведены комплексные исследования оптического пропускания, рэлеевского и комбинационного рассеяния света в кристаллах PZN с разными температурами максимума ϵ в температурном интервале -60—+800 °С.

1. Выращивание монокристаллов и методики измерений

Монокристаллы PZN с разными температурами максимума $\epsilon(T)$ выращивались методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. В качестве растворителя использовался PbO . Температурная область кристаллизации 1150—850 °С, выдержка при максимальной температуре 5 ч, скорость охлаждения 3°/ч. После обработки в разбавленном кипящем

растворе HNO_3 выделены прозрачные монокристаллы со структурой типа перовскита светло-желтого цвета в форме куба с утолщенной вершиной в центре (ось 4-го порядка) и оранжевые кристаллы со структурой пирохлора в форме октаэдров. Максимальные размеры монокристаллов перовскита $3 \times 3 \times 2$ мм. Выращенные из одного тигля кристаллы перовскита были двух типов: PZNI, $T_{\text{макс}} = +50^\circ\text{C}$; PZNIИ, $T_{\text{макс}} = +125^\circ\text{C}$. Структурных линий, свидетельствующих об упорядочении ионов, не было получено ни в одном из исследуемых образцов. При комнатной температуре кристаллы имели следующие параметры кубической элементарной ячейки: PZNI, $a = 4.0523 \pm 0.0003 \text{ \AA}$; PZNIИ, $a = 4.0618 \pm 0.0002 \text{ \AA}$. Можно предположить, что возможной причиной получения разных монокристаллов в одном тигле является незначительный температурный градиент в объеме тигля. Это, по-видимому, приводит к разной степени упорядочения ионов Zn^{2+} и Nb^{5+} в решетке и, следовательно, обуславливает различие температур фазового перехода.

Рэлеевское и комбинационное рассеяние света изучалось на спектрофотометре ДФС-12 в геометрии рассеяния $x(zz)y$ при ширине щели 10 мкм при использовании возбуждающей линии $\lambda = 514.5$ нм аргонового лазера.

2. Результаты и обсуждение

В температурных зависимостях $\epsilon(T)$ и оптического пропускания для девственного кристалла PZNIИ заметных аномалий, кроме основного максимума ϵ , на кривой $\epsilon(T)$ не обнаружено. В исследуемой температурной

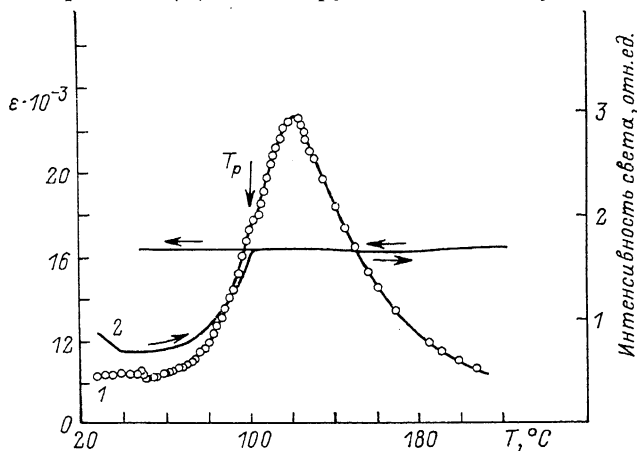


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и оптического пропускания (2) для предварительно заполяризованного кристалла PZNIИ.

Поле 5 кВ/см прикладывалось при $+150^\circ\text{C}$, кристалл охлаждался в поле.

области оптическое пропускание практически не меняется, т. е. рассеяние невелико. Картина существенно меняется для заполяризованного образца (рис. 1). На кривой $\epsilon(T)$ проявляются две дополнительные аномалии: одна в районе $+50^\circ\text{C}$, другая при $T \sim 100^\circ\text{C}$. Высокотемпературная аномалия при $+100^\circ\text{C}$ соответствует, по-видимому, разрушению сегнетоэлектрического состояния и переходу образца в макроскопически неполярное состояние, т. е. температуре деполяризации T_p . Это подтверждается температурной зависимостью пропускания в параллельных николях предварительно заполяризованного образца (рис. 1, кривая 2). Пропускание при увеличении температуры существенно увеличивается и при $T = T_p$ достигает своей первоначальной величины для девственного оптически изотропного образца; при последующем понижении температуры пропускание не меняется. Таким образом, температура T_p кристаллов PZNIИ лежит в области 100°C .

Аномалия $\epsilon(T)$ при $+50^\circ\text{C}$, проявляющаяся более отчетливо в поляризованном образце, близка к температуре максимума ϵ в PZNI и связана, по-видимому, с неоднородностью образца и наличием в исследуемых кристаллах PZNI областей с другой степенью упорядочения (s) ионов Zn^{2+} и Nb^{5+} , соответствующей упорядочению в PZNI. Кристаллы с разной степенью размытия имеют разные температуры фазового перехода. Чем больше s , тем переход более четкий и тем ближе температура T_p к температуре максимума ϵ [4, 5].

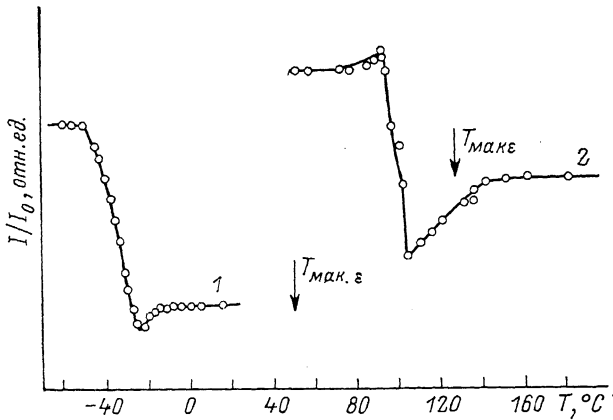


Рис. 2. Зависимость оптического пропускания от температуры, снятая в скрещенных николях, для предварительно заполяризованных образцов: 1 — кристалл PZNI, 2 — кристалл PZNI.

Температуры T_p в кристаллах цинкониобата свинца с различными температурами максимумов $\epsilon(T)$ определялись также из температурной зависимости оптического пропускания предварительно заполяризованных образцов в скрещенных николях (рис. 2). Как и ожидалось, при температуре T_p обнаружены минимумы пропускания, соответствующие деполяризации кристалла. Видно, что для кристалла PZNI (1) температура $T_p = -20^\circ\text{C}$ и разность $T_{\text{макс}\epsilon} - T_p = 70^\circ$,

для PZNI (2) $T_p = 102^\circ\text{C}$ и разность $T_{\text{макс}\epsilon} - T_p = 20^\circ$, т. е. значительно меньше, чем для PZNI. Следовательно, образцы PZNI с более высокой температурой Кюри имеют более четкий

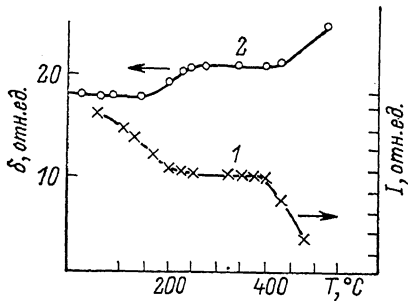


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности (1) и ширины (2) линии 786 см^{-1} комбинационного рассеяния света для кристалла PZNI.

фазовый переход, чем образцы PZNI. Это подтверждается и измерениями ϵ на разных частотах, а также более широкой областью заниженного коэффициента линейного расширения при температурах непосредственно ниже $+50^\circ\text{C}$, чем при температурах непосредственно ниже $T_{\text{макс}\epsilon}$ в PZNI [6].

Как было показано нами ранее в работах [7-9], картина размытого фазового перехода в свинецсодержащих перовскитах типа PZN представляется более сложной, так как выше сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдаются высокотемпературные аномалии на кривых ДТА, $\text{tg } \delta$ и $1/\epsilon$. Высказано предположение о наличии в PZN в высокотемпературной области еще одного фазового перехода.

Проведенные в данной работе температурные измерения интенсивности рэлеевского и комбинационного рассеяния подтверждают наличие высокотемпературной аномалии.

На рис. 3 представлена температурная зависимость интенсивности (1) и ширины (2) линии 786 см^{-1} комбинационного рассеяния. Четко видно наличие двух аномалий в районе $+200^\circ \text{C}$ и $+400^\circ \text{C}$.

Интересная особенность обнаружена в спектрах рэлеевского и комбинационного рассеяния в менее упорядоченном кристалле PZNI, возникающая при определенной скорости изменения температуры. На рис. 4

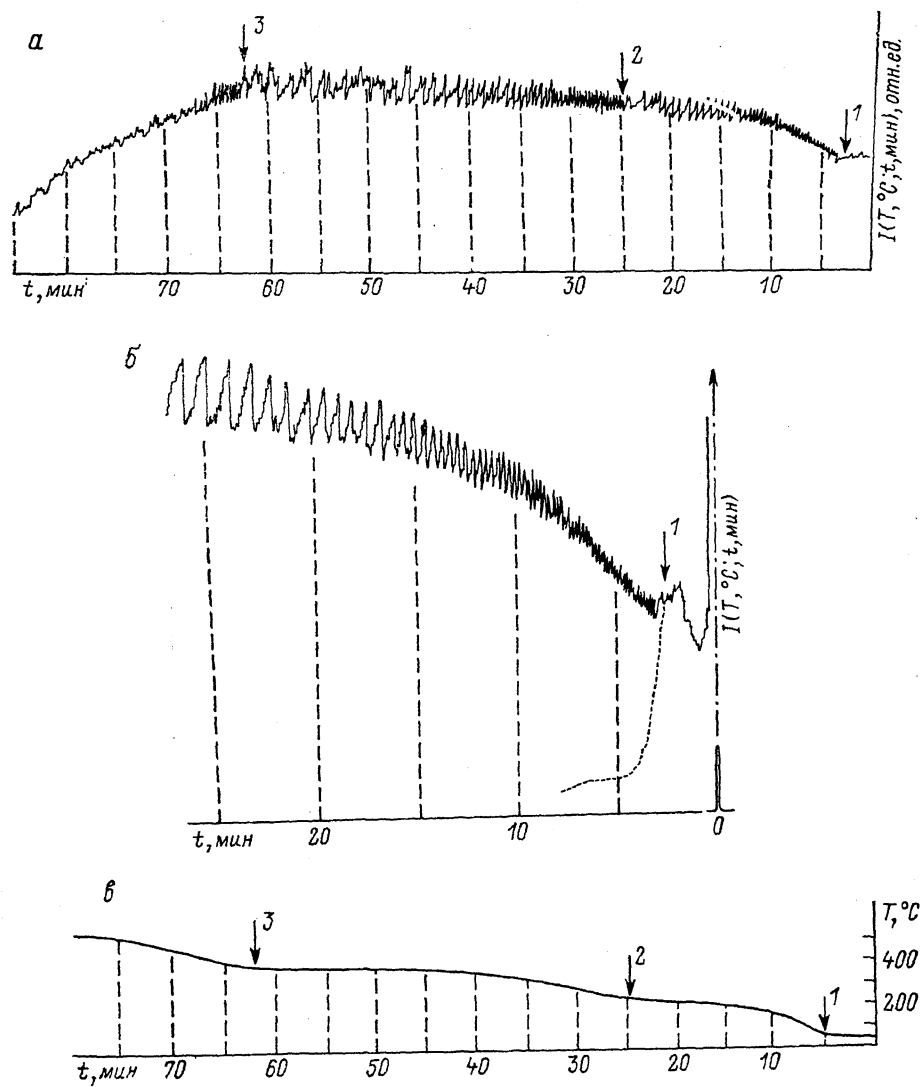


Рис. 4. Изменение интенсивности рэлеевского рассеяния (а) и комбинационного рассеяния света линии 40 см^{-1} (б) при нагревании кристалла и изменение температуры со временем (в).

Стрелками указаны температуры, при которых менялась скорость нагрева образца; пунктиром показан профиль линии 40 см^{-1} .

показаны изменение интенсивности рэлеевского (а) и комбинационного рассеяния света линии 40 см^{-1} при нагревании кристалла (б) и изменение температуры со временем (в). В температурной области $100^\circ\text{--}400^\circ \text{C}$ при быстром изменении температуры обнаружены осцилляции, имеющие регулярный пилообразный характер, которые после высокотемпературного перехода при $+400^\circ \text{C}$ в паразлектрическую фазу [8] становятся хаотическими. Похожие осцилляции синусоидального вида наблюдались в несоизмерной фазе кристаллов банана [10]. Природа этих осцилляций остается неясной, однако сходство с результатами, полученными в работе [10],

позволяет ставить вопрос о возможности возникновения фазового перехода в несоизмерную фазу в кристаллах цинкониобата свинца.

Таким образом, в результате проведенных исследований 1) для обоих образцов кристаллов цинкониобата свинца оптическим методом определена температура T_p , выше которой происходит разрушение макроскопически поляризованного состояния при нагреве предварительно поляризованных образцов; 2) с увеличением степени размытия фазового перехода разница в температурах T_p и $T_{\max \epsilon}$ увеличивается; 3) при температуре $+400^\circ\text{C}$ обнаружена аномалия в температурной зависимости интенсивности и ширины линии 786 см^{-1} комбинационного рассеяния.

На основании проведенных измерений можно сделать вывод, что кристаллы цинкониобата свинца с более высокой температурой максимума ϵ имеют более четкий фазовый переход, чем кристаллы PZNI. В кристаллах PZNIII существуют и области с меньшим упорядочением, о чем свидетельствует дополнительный максимум $\epsilon(T)$ на рис. 1. Для подтверждения высказанного предположения необходимо провести дальнейшие исследования оптических свойств и рентгеноструктурные измерения.

В заключение авторы благодарят Н. В. Зайцеву за помощь при проведении рентгеновских измерений.

Список литературы

- [1] Боков В. А., Мыльникова И. Е. // ФТТ. 1960. Т. 2. № 11. С. 2728—2732.
- [2] Yokomizo Y., Takahashi T., Nomura S. // J. Phys. Soc. Jap. 1970. V. 28. N 5. P. 1278—1284.
- [3] Бережной А. А., Бухман В. Н., Кудинова Л. Т., Мыльникова И. Е. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 1. С. 255—256.
- [4] Setter N., Cross L. E. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 8. P. 4356—4360.
- [5] Исупов В. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1990. Т. 54. № 6. С. 1131—1134.
- [6] Nomura S., Abe M., Kojima F., Uhino K. // Jap. J. Appl. Phys. 1975. V. 14. N 10. P. 1881—1889.
- [7] Камзина Л. С., Корженевский А. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 3. С. 146—149.
- [6] Камзина Л. С., Крайник Н. Н., Сапожникова Л. М., Зайцева Н. В., Бараш И. С. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. № 20. С. 1760—1764.
- [9] Камзина Л. С., Корженевский А. Л., Крайник Н. Н., Сапожникова Л. М. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1990. Т. 54. № 4. С. 614—620.
- [10] Ivanova S. V., Naumova I. I. // Ferroelectrics. 1988. V. 83. P. 95—97.

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

Поступило в Редакцию
24 октября 1990 г.
В окончательной редакции
22 января 1991 г.