

© 1992

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И АНОМАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С РАЗМЫТЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Л. С. Камзина, А. Л. Корженевский

Изучены температурные зависимости малоуглового рассеяния света (МРС) в кристаллах скандотанталата и скандониобата свинца как с малой, так и с большой степенью упорядочения ионов (s). Обнаружены пики МРС, число которых зависит от s . Показано, что размытый фазовый переход в этих неупорядоченных кристаллах сопровождается процессами перколяционного типа. Обсуждаются теоретические аспекты интерпретации МРС в условиях многократного рассеяния.

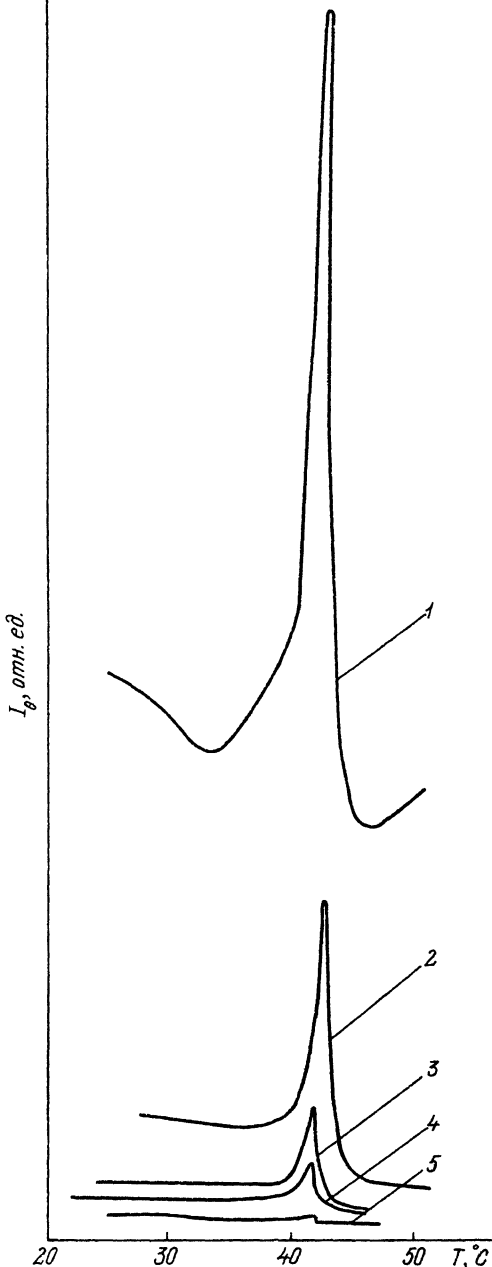
Исследования свойств сильнонеупорядоченных материалов занимают одно из центральных мест в современной физике твердого тела. Интерес к ним особенно вырос за последние 10—15 лет, в течение которых были получены важные результаты о свойствах таких специфических для неупорядоченных материалов состояний, как спиновые, дипольные и упругие стекла, об особенностях поведения некоторых аморфных материалов, а также об универсальном характере ряда кинетических и динамических свойств стохастических фрактальных сред.

В частности, современные представления о наличии сильно вырожденных метастабильных состояний у фаз «стеклоподобного» типа были использованы при постановке и анализе результатов ультразвуковых экспериментов по измерению нелинейных упругих восприимчивостей некоторых сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом (РФП). Использование электронной микроскопии высокого разрешения, а также нейтронографических измерений позволило получить интересную информацию об особенностях кинетики и внутренней структуры разупорядоченных кристаллов; однако в целом принципиальный вопрос о природе процессов, характерных для материалов с РФП, остается нерешенным.

В известной степени трудности экспериментального исследования проблемы РФП обусловлены тем, что заранее совершенно не ясны интервалы значений внешних параметров (температуры, электрического поля), измерения в пределах которых позволят сформулировать достаточно хорошо определенную модель физических процессов, сопровождающих РФП. С другой стороны, во многих экспериментальных работах, посвященных исследованию РФП, отсутствует ясное понимание того, к получению какого рода экспериментальной информации необходимо стремиться для построения количественной модели состояний, характерных для РФП.

В наших предыдущих работах мы предположили, что в относительно слабо разупорядоченных сегнетоэлектриках с РФП происходит перколяционный фазовый переход (ФП) [1, 2]. Существенно, что если процессы перколяционного типа действительно имеют место в данном кристалле, то их наличие должно проявлять себя в экспериментах по рассеянию, причем наиболее удобно измерять малоугловое рассеяние света (МРС). Действительно, использование именно оптической методики позволяет (в отличие от рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов) установить сам факт перколяционного («неограниченного») роста зародышей

Рис. 1. Температурные зависимости относительной интенсивности света, рассеянного в пространственном угле $\Delta\Omega = 2 \cdot 10^{-3}$ стера в кристалле $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ ($s = 0.95$) при разных углах наблюдения: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6, 5 — 10°.



новой фазы независимо от того, какой конкретно тип параметра порядка (векторный или тензорный, как в случае «стекольных» состояний) реализуется при ФП, так как рассеяние света обусловлено пространственно-временными флуктуациями тензора диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} (r, t), чувствительными к ФП любого типа.

В экспериментах со слабоупорядоченными образцами кристаллов $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST) нам действительно удалось обнаружить резкий пик интенсивности малоуглового рассеяния света, ширина которого (1–2 К) достаточно хорошо совпала с теоретической оценкой, полученной для модели со случайными значениями локальных температур ФП [3]. Тем самым были получены свидетельства о перколяционном характере процессов в слабоупорядоченных кристаллах, а также появилась возможность вести дальнейшее исследование в достаточно узких температурных интервалах.

Наши последующие измерения выявили высокую чувствительность метода малоуглового рассеяния света к дефектной структуре конкретного кристалла. Соответственно исследование свойств сильноупорядоченных кристаллов с РФП потребовало анализа данных для большого количества образцов.

В настоящей статье представлена суммарная сводка данных о МРС в кристаллах PST, $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN) как с малой, так и с большой степенью разупорядочения, обсуждаются теоретические аспекты их интерпретации в условиях многократного рассеяния света

вблизи точек перколяционных ФП, а также возможности построения модели физических процессов в неупорядоченных кристаллах с РФП.

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы (PST) с разной степенью упорядочения ионов Sc^{3+} и Ta^{3+} $s = 0.95$, $T_c = 43^\circ\text{C}$ и $s = 0.6 \div 0.7$, $T_c = 15 \div 21^\circ\text{C}$, а также неупорядоченные кристаллы (PSN), $T_c = 116^\circ\text{C}$. Степень упорядочения s контролировалась рентгенографически по интенсивностям сверхструктурных линий. Схема установки описана в работе [1].

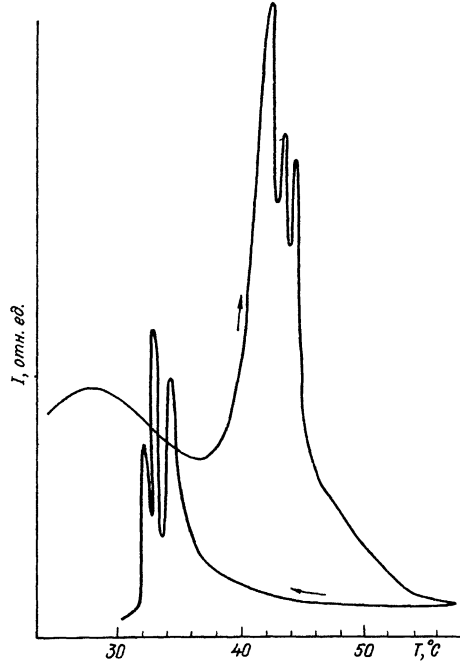


Рис. 2. Относительная интенсивность рассеянного под углом $\theta = 1^\circ$ света в зависимости от температуры при медленной скорости ее изменения (1° в 5 мин) для кристалла $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ ($s = 0.95$).

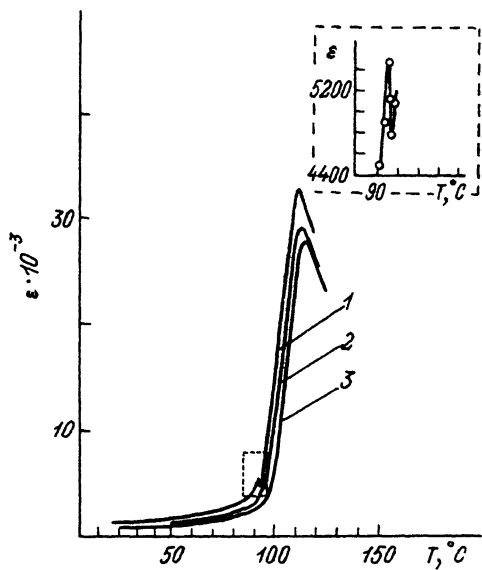


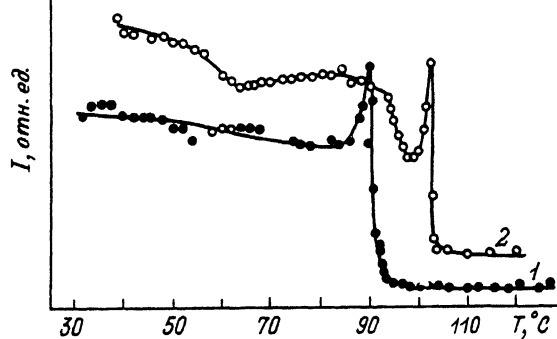
Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для кристалла $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ при разных частотах: 1 (1), 50 (2) и 450 кГц.

Опыты проводились на монокристаллических образцах в форме параллелепипеда, вырезанных вдоль кристаллографического направления [100]. Длина образцов в направлении распространения света составляла от 0.2 до 1 мм.

Из работ [1, 2] известно, что в кристаллах PST может наблюдаться разное число пиков малоуглового рассеяния при разных температурах в зависимости от степени упорядочения s (чем больше s , тем меньше число аномалий). Нами был сделан вывод о наличии в сильноразупорядоченном образце PST макрообластей с различными значениями параметра s , в которых ФП перколяционного типа происходят при различных температурах. Этот вывод согласуется с данными по температурной зависимости пиротока [4], на которой для сильноразупорядоченных кристаллов PST имеется несколько аномалий. На рис. 1 в качестве примера показана характерная зависимость интенсивности MPC от температуры для кристалла PST с $s = 0.95$ при разных углах наблюдения. Видно, что для слабоупорядоченного кристалла аномальный пик MPC наблюдается при температуре, отличающейся от температуры максимума ϵ на $1.5-2^\circ\text{C}$. При увеличении угла рассеяния пик размывается и при углах $\sim 10^\circ$ вырождается в ступеньку. Заметим, что для некоторых образцов PST с $s = 0.95$ при медленной скорости изменения температуры ($0.3-0.5$ К/мин) аномальный пик MPC обнаруживал дополнительную тонкую структуру из нескольких пиков (рис. 2). Это связано, по-видимому, с вышеупомянутым наличием в образце областей со степенью упорядочения, несколько отличающейся от средней величины $s = 0.95$, определенной из рентгеновских измерений (например, $s = 0.99$, $s = 0.94$ и т. д.), в каждой из которых происходит ФП перколяционного типа.

Другая картина наблюдалась в разупорядоченных кристаллах PSN. В нашем распоряжении имелись только сильноразупорядоченные образцы с температурой $T_c = +116^\circ\text{C}$ и образцы, у которых на кривой $\epsilon(T)$ имелись две аномалии (рис. 3): с температурами $T_1 = +116^\circ\text{C}$ и $T_2 = +90^\circ\text{C}$. По-видимому, аномалия при T_2 связана

1 — кристалл, не подвергавшийся механическим воздействиям; 2 — тот же кристалл после механической обработки.



быть объяснено разным распределением допускающих или не допускающих протекания упорядоченных и неупорядоченных макрообластей в кристаллах. Например, в том случае, когда возможен ФП перколяционного типа для упорядоченных областей, мы получаем пик МРС при температуре 70—80 °С. Соответственно в случае реализации перколяционного ФП для неупорядоченных областей мы имеем аномалию при более высокой температуре (рис. 4, кривая 1). В сложной промежуточной ситуации, когда в кристалле упорядоченные и неупорядоченные области распределены таким образом, что имеется возможность протекания для обоих типов областей, мы имеем два максимума на кривой МРС (рис. 5, кривая 1). Для этих кристаллов наблюдались две аномалии на кривой ϵ (рис. 3). Аномалий при промежуточных температурах не наблюдалось.

Из полученных данных можно сделать вывод, что кристаллы PSN, используемые в данной работе, в отличие от кристаллов PST, в которых может иметься целый набор макрообластей с различными значениями s , состоят лишь из достаточно четко выраженных упорядоченных и неупорядоченных областей, т. е. имеют пространственно-неоднородное упорядочение. Этот результат согласуется с данными работы [2] по диэлектрическим свойствам керамики. Следует отметить, что в работе [6], согласно диэлектрическим измерениям, были выращены монокристаллы PSN с пространственно-однородным упорядочением.

Положение двух пиков на температурной зависимости малоуглового рассеяния света (рис. 5, кривая 1) согласуется с аномалиями на кривой пропускания (кривая 2). Пики МРС на рис. 5 находятся при тех же температурах, что и минимальное пропускание.

Влияние толщины образца на интенсивность и положение аномального пика исследовалось в кристаллах PST и PSN. Оказалось, что удаление поверхностного слоя в обоих кристаллах приводит к изменению соотношения между упорядоченными и неупорядоченными макрообластями и сдвигу аномального пика МРС в сторону температуры T_c неупорядоченного состояния. Для примера на рис. 4 показан пик малоуглового рассеяния света для кристалла PSN (кривая 1), который при удалении поверхностного слоя смещается в сторону более высоких температур (кривая 2) (для PST, у которых температура максимума ϵ для неупорядоченных соединений лежит ниже T_{\max} для упорядоченных, пик малоуглового рассеяния смещается в сторону низких температур при удалении поверхностного слоя, т. е. поведение аналогично PSN). Из этих данных следует, что поверхностный слой в исследуемых кристаллах более упорядочен, чем объем кристалла. Этот вывод согласуется с результатами работы [6].

При количественном анализе угловой зависимости $I(\theta)$ необходимо обсудить роль многократного рассеяния света. Для этого прежде всего оценим длину сво-

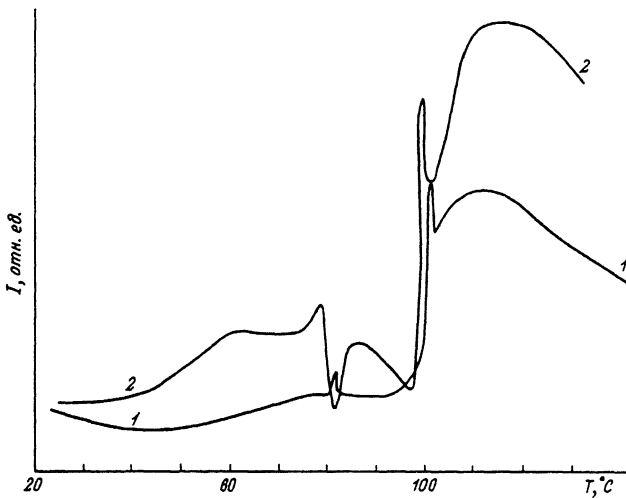


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности МРС ($\theta = 30^\circ$) (1) и оптического пропускания (2) для кристалла $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$.

бодного пробега света в однократном приближении. В рамках модели перколяционной среды получаем [7]

$$l^{(1)} \approx \frac{\lambda}{\Delta \epsilon^2 (kR_0) \ln(kR)}, \quad (1)$$

где R_0 — корреляционный масштаб неупорядоченного сегнетоэлектрика, R — средний размер кластера новой фазы.

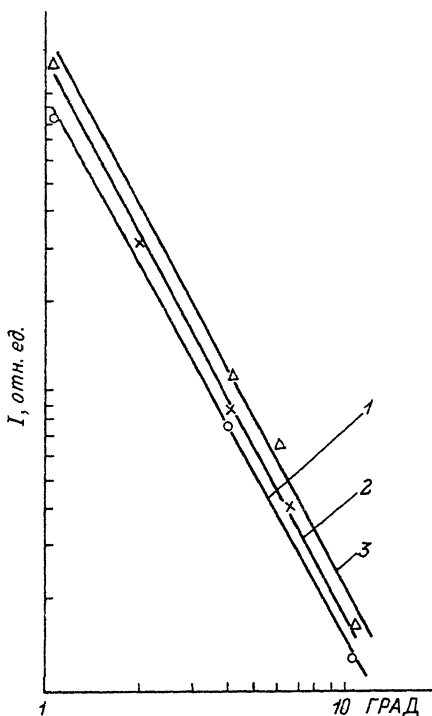
Для PST, используя экспериментальные данные для температурной зависимости показателя преломления, приведенные в [8], имеем: дисперсия $\Delta \epsilon \approx 2n\Delta n [x_c (1 - x_c)]^{1/2} \approx 2 \cdot 10^{-2}$, x_c — доля новой фазы на пороге протекания, $\lambda = \lambda_0 n \approx 1$ мкм, $\theta_c \approx (kR)^{-1} \approx 10^{-2}$, параметр $(kR_0) \approx 1 \div 10$ [9], откуда для $l^{(1)}$ в формуле (1) получаем $l_{\text{теор}}^{(1)} \approx 200 \div 20$ мкм. Таким образом, для использованных в наших экспериментах образцов отношение их толщины к длине $l^{(1)}$ порядка $L/l_{\text{теор}}^{(1)} \approx 1 \div 10^2$ и, следовательно, рассеяние скорее всего является многократным. В то же время очевидно, что оно остается малоугловым. Аналогичная ситуация имеет место, например, при когерентном рассеянии нейтронов на критических флуктуациях вблизи точек фазовых переходов 2-го рода в достаточно толстых (~ 1 мм) образцах [10]. Для анализа угловой зависимости интенсивности рассеяния $I(\theta, L)$ в этом случае может быть использована общая формула Мольера [11, 12], с помощью которой получаем

$$I(\theta, L) = \frac{S_0}{2\pi} \int_0^\infty x dx J_0(x\theta) x^{-s},$$

$$s = |L/l^{(1)} \ln \theta_c|, \quad (2)$$

где S_0 — сечение пучка, J_0 — функция Бесселя. Формула (2) применима для толщин L таких, что индекс $s < 2$. Оценка асимптотических значений интеграла в (2) для $\theta \gg \theta_c$ и $\theta \ll \theta_c$ соответственно дает

$$I(\theta, L) \sim \begin{cases} \theta^{s-2}, & \theta \gg \theta_c, \\ \theta_c^{s-2}, & \theta \ll \theta_c. \end{cases} \quad (3)$$



Таким образом, вопрос о возможности количественного описания рассеяния света с помощью перколяционной модели будет решен положительно, если, во-первых, экспериментально наблюдается степенная зависимость (3), а во-вторых, значение соответствующего индекса $0 < s < 2$. При этом последнее условие очевидным образом должно быть согласовано с выбором параметров, использованных для оценки длины $l^{(1)}$. Соответствующие экспериментальные данные, взятые из рис. 1 для слабоупорядоченного кристалла PST толщиной $L = 0.6$ мм, приведены на рис. 6 для трех температур. Из наклона прямых с использованием формулы (3) определено значение параметра $s \approx 1$. Из формулы (2) можно оценить длину $l_{\text{экспер}}^{(1)} \approx 10^2$ мкм, что хорошо согласуется со значением $l_{\text{теор}}^{(1)}$, использованным выше при теоретических оценках из формулы (1).

Таким образом, проведенные исследования малоуглового рассеяния света позволяют утверждать, что размытый фазовый переход в неупорядоченных кристаллах типа PST и PSN сопровождается процессами перколяционного типа, в ходе которых размер кластеров новой фазы резко возрастает на пороге протекания. Анализ данных по угловой зависимости интенсивности рассеяния для слабоупорядоченных кристаллов PST допускает непротиворечивое количественное описание в рамках модели перколяционной среды.

Список литературы

- [1] Камзина Л. С., Корженевский А. О. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 3. С. 146—149.
- [2] Камзина Л. С., Корженевский А. Л., Крайник Н. Н., Сапожникова Л. М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 4. С. 614—620.
- [3] Корженевский А. Л. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 2754—2759.
- [4] Randall C. A., Bhalla A. S. // Ferroelectrics Lett. 1988. V. 9. N 2. P. 47—50.
- [5] Stenger C. G. F., Burggraaf A. J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 61. P. 653—664.
- [6] Bokov A. A., Raevskii J. P., Prokopalo O. I., Fesenko E. G., Smotrakov V. G. // Ferroelectrics. 1984. V. 54. P. 241—244.
- [7] Корженевский А. Л., Лушков А. Д. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 2. С. 707—720.
- [8] Korshunov O. Ju., Markovin P. A., Pisarev P. V., Sapozhnikova L. M. // Ferroelectrics. 1989. V. 90. P. 151—154.
- [9] Vaba-Kishi K. Z., Barber D. J. // J. Appl. Cryst. 1990. V. 23. P. 43—45.
- [10] Шильштейн С. Ш., Соменков В. А., Каланов М., Елютин Н. О. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 11. С. 3231—3239.
- [11] Мотт И., Месси Т. Теория атомных столкновений. М.: Мир, 1969.
- [12] Малеев С. В., Топерберг Б. П. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. № 4. С. 1440—1452.