

Диэлектрические и фотоэлектрические свойства кристаллов $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

© А.А. Боков, И.П. Раевский, М.А. Малицкая, С.М. Емельянов

Научно-исследовательский институт физики при Ростовском-на-Дону государственном университете, 344104 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 22 мая 1997 года)

Исследованы температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и спектральная зависимость фотопроводимости кристаллов $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$. Определена ширина запрещенной зоны (3,4 eV). Установлено, что выше температуры максимума ϵ величина $1/\epsilon$ изменяется с температурой вначале по квадратичному, а затем по линейному закону, что характерно для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. Оцененная по экспериментальным данным величина параметра размытия перехода близка к рассчитанной теоретически в предположении отсутствия дальнего порядка в расположении ионов Mg и Ta.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы в сложных неупорядоченных перовскитах сопровождаются, как правило, размытыми аномалиями на температурных зависимостях физических свойств. Причины размытия переходов нельзя считать окончательно выясненными, несмотря на то что существует несколько моделей, его объясняющих (обзоры этих моделей см. в работах [1,2]). В связи с этим актуальными являются эксперименты, позволяющие оценить справедливость теоретических выводов той или иной модели. Большая часть экспериментальных исследований свойств сегнетоэлектриков в области размытого фазового перехода выполнена для кристаллов $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN). Поэтому возникает вопрос о том, какие из полученных результатов характерны именно для этого соединения, а какие обусловлены общими закономерностями.

Нами проведены исследования близкого к PMN по составу кристалла $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (PMT). Данные о его свойствах весьма немногочисленны. Известно, что при температуре -98°C в нем наблюдается размытый фазовый переход, который интерпретируется как сегнетоэлектрический, в связи с существованием петель диэлектрического гистерезиса [3]. Кристаллы PMT интересны и с практической точки зрения. Благодаря тому, что в электрических полях напряженностью не менее 50 kV/cm в них отсутствует линейаризация электрооптического эффекта, которая характерна для других сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, мала диэлектрическая проницаемость и потери, они весьма перспективны для использования в модуляторах света [4].

Кристаллы PMT светло-желтого цвета, имеющие форму параллелепипедов с ребром до 4 mm, были получены методом массовой кристаллизации. В качестве растворителя использовался расплав оксидов свинца и бора. Кристаллизацию проводили в интервале $1250\text{--}1030^\circ\text{C}$ при скорости охлаждения 5°C/h . Для измерений на кристаллы наносились электроды из аквадага.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ кристалла PMT, измеренная при частоте 1.59 kHz, приведена на рис. 1. Кроме максимума при

-85°C , соответствующего размытому фазовому переходу, какие-либо аномалии в интервале $-190\text{--}+300^\circ\text{C}$ отсутствуют. Максимальное значение ϵ_m , около 10 000, несколько превышает известное из литературы (кристаллы, исследованные в [3], имели ϵ_m около 7000).

Во многих кристаллах с размытым сегнетоэлектрическим фазовым переходом температурная зависимость ϵ в окрестности максимума описывается выражением

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{(T - T_m)^2}{2\epsilon_m\sigma^2},$$

где T_m — температура, при которой ϵ достигает своего максимального значения ϵ_m , σ — параметр размытия перехода. Как видно из рис. 2, это соотношение выполняется в PMT с параметром $\sigma = 30$ K. При температурах,

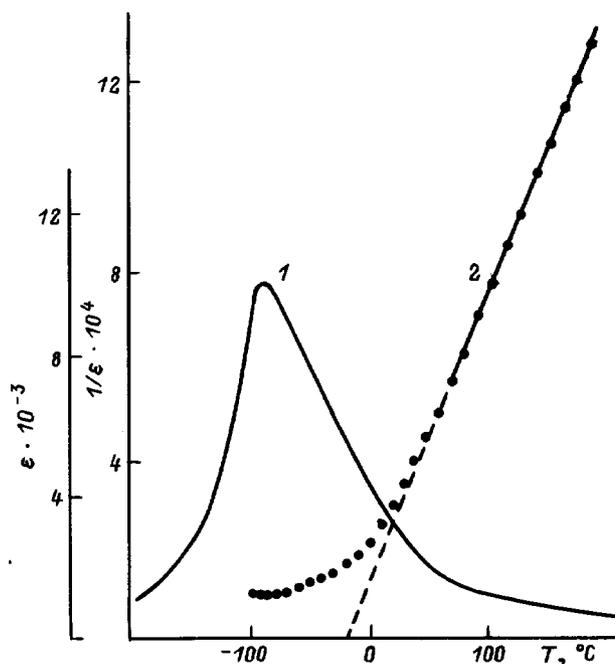


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1) и величины $1/\epsilon$ (2) кристалла $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, измеренные при частоте 1.59 kHz.

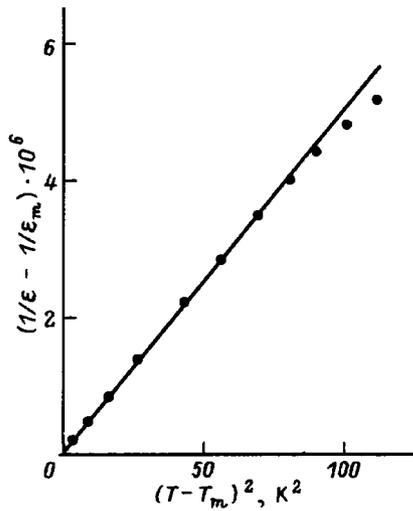


Рис. 2. Зависимость величины $1/\varepsilon$ от $(T - T_m)^2$ для кристалла $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$.

превышающих T_m более чем на 150 К, выполняется закон Кюри–Вейсса: $1/\varepsilon = (T - T_0)/C$ (кривая 2 на рис. 1). Постоянная Кюри $C = 1.7 \cdot 10^5$ К, температура Кюри–Вейсса $T_0 = -18^\circ\text{C}$, что значительно выше, чем T_m . Такое соотношение величин T_m и T_0 , а также наблюдавшийся переход от квадратичной зависимости $1/\varepsilon(T)$ к линейной характерны для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [5,6].

Недавно была разработана новая модель сегнетоэлектрических фазовых переходов в неупорядоченных кристаллах [7], в соответствии с которой размытие перехода вызывается случайными статическими искажениями конфигурации ионов в элементарных ячейках, связанными с различием размеров неупорядоченных ионов. Используя приведенные в [7] формулы, можно рассчитать параметр размытия σ в неупорядоченном соединении или твердом растворе. Выполненные нами расчеты для РМТ, в которых предполагалось, что в кристалле отсутствует дальний порядок в расположении ионов Mg и Ta, дали значение $\sigma = 22$ К. Это немного меньше, чем значение, полученное экспериментально. Такое расхождение может быть связано с тем, что помимо беспорядка в расположении ионов Mg и Ta, определенный вклад в размытие перехода в исследованных кристаллах дают другие структурные дефекты [7].

В связи с перспективностью РМТ для электрооптики представляет интерес исследование характеристик, определяющих оптические свойства этих кристаллов, в частности ширины запрещенной зоны E_g . Поскольку для РМТ в литературе отсутствуют сведения о E_g , нами была исследована фотопроводимость полученных кристаллов по методике, описанной в [8]. На спектральной зависимости поперечной фотопроводимости РМТ были обнаружены максимумы в области 3.4 и 2.9 эВ. Эти результаты близки данным, полученным при исследовании фотопроводимости кристаллов РМН, где наблюдались

максимумы в областях 3.4, 2.8 и 2.0 эВ [9]. Максимум в области 3.4 эВ в РМН соответствовал E_g , что подтверждалось результатами исследования оптического поглощения и электропоглощения [9]. По-видимому, в РМТ максимум фотопроводимости в области 3.4 эВ также соответствует E_g . Отметим, что значения E_g у РМТ и РМН существенно меньше, чем у тройных перовскитов типа $\text{A}^{2+}\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$, у которых А — Ва, Sr, Са [10,11]. Это различие обусловлено участием s-орбиталей свинца в формировании E_g [8,11].

Список литературы

- [1] А.А. Боков. *Ferroelectrics* **131**, 49 (1992).
- [2] Z.-G. Ye. *Ferroelectrics* **184**, 193 (1996).
- [3] В.А. Боков, И.Е. Мельникова. *ФТТ* **2**, 11, 2729 (1960).
- [4] А.А. Бережной, В.М. Федулов, К.П. Скорнякова. *ФТТ* **17**, 9, 2785 (1975).
- [5] В.А. Исупов. *ФТТ* **28**, 7, 2235 (1986).
- [6] А.А. Боков, И.П. Раевский, В.Г. Смотряков, И.М. Талышева. *ФТТ* **26**, 2, 608 (1984).
- [7] А.А. Боков. *ЖЭТФ* **111**, 5, (1997).
- [8] О.И. Прокопало, И.П. Раевский. *Электрофизические свойства оксидов семейства перовскита*. Изд-во Рост. ун-та, Ростов н/Д (1985). 104 с.
- [9] В.А. Трепаков, Н.Н. Крайник, А.В. Олифир. *ФТТ* **18**, 6, 1751 (1976).
- [10] J. Lecomte, J.P. Loup, G. Bossier, M. Hervieu, B. Raveau. *Sol. Stat. Ion.* **12**, 113 (1984).
- [11] I.P. Raevskii, S.A. Prosandeev, I.A. Osipenko. *Phys. Stat. Sol. (b)* **198**, 695 (1996).