

УДК 537.226

©1994

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$

Л.С.Камзина, А.Л.Корженевский, О.Ю.Корищнов

Исследованы оптическое пропускание и малоугловое рассеяние света, измененное как в геометрии пропускания, так и в геометрии отражения, в семействе сегнетоэлектриков скандотанталата свинца с разной степенью упорядочения ионов Sc^{3+} и Ta^{5+} . Обнаружено существование более упорядоченного по сравнению с объемом поверхностного слоя.

В наших предыдущих работах по исследованию процесса размытого фазового перехода (РФП) в кристаллах скандониобата $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN) и скандотанталата $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST) свинца методом малоуглового рассеяния света (МРС) было установлено наличие резких пиков на кривой температурной зависимости интенсивности МРС, что свидетельствует о том, что РФП в этих кристаллах сопровождается процессами перколяционного типа [1,2].

При этом основной эффект — появление одного узкого (возможно, раздвоенного) пика интенсивности МРС, — являющийся следствием перколяционного процесса, сопровождался двумя дополнительными особенностями: во-первых, в слабоупорядоченных образцах PST ($s \cong 0.95$) при медленном изменении температуры удавалось наблюдать тонкую структуру аномального (узкого) пика в виде «гребенки», а во-вторых, в более разупорядоченных образцах PST ($s \cong 0.7$), а также в неупорядоченных образцах кристаллов PSN ($T_c = 116^\circ\text{C}$) помимо одного острого пика интенсивности МРС наблюдался ряд значительно более плавных пиков.

Механическое стирание поверхности у более упорядоченных образцов PST и PSN показало, что положение основного острого пика в них сдвигается по температуре таким образом, как если бы утонченный образец становился менее упорядоченным [2]. Отсюда был сделан вывод о возможном существовании более упорядоченного приповерхностного слоя в исследованных в наших экспериментах не полностью упорядоченных образцах PST и PSN.

Тем не менее этот вывод трудно считать окончательным, так как в процессе достаточно грубой механической обработки в структуре образца могли произойти неконтролируемые изменения. Кроме того, в [2] не было проведено целенаправленных исследований причин по-

явления тонкой структуры узкого пика («гребенки») в слабоупорядоченных образцах PST.

Целью настоящей работы является выяснение вопроса о существовании упорядоченных поверхностных слоев в не полностью упорядоченных образцах PST, а также изучение происхождения «гребенок» и дополнительных «плавных» пиков в кристаллах PST и PSN.

Исследовалось пропускание и малоугловое рассеяние света, измеренное как в геометрии пропускания, так и в геометрии отражения, в семействе сегнетоэлектриков PST с разной степенью упорядочения ионов Sc^{3+} и Nb^{5+} . При этом измерения МРС в геометрии отражения, близкого к зеркальному, позволяют выяснить вопрос о существовании и структуре поверхностных слоев в неупорядоченных кристаллах в отсутствие дополнительных напряжений, возникающих при механической обработке образцов, и сравнить эти данные с объемными свойствами тех же образцов, измеренных в геометрии пропускания.

Кристаллы были синтезированы при разных температурных режимах роста [3] и имели следующие характеристики: PST I, $T_c = 39^\circ C$ ($s \cong 0.9$), PST II, $T_c = 28^\circ C$ ($s \cong 0.75$), PST III, $T_c = 0^\circ C$ (разупорядоченный). Степень упорядочения s контролировалась рентгенографически по интенсивностям сверхструктурных линий. Измерения проводились на монокристаллических образцах в форме параллелепипеда, вырезанных вдоль кристаллографического направления [100]. Длина образцов в направлении распространения света составляла 0.2–0.3 мм. Схема установки в геометрии пропускания описана в работе [1]. Установка позволяла проводить измерения и в геометрии отражения.

На рис. 1 представлены температурные зависимости МРС (кривая 1), измеренные в геометрии пропускания, и оптическое пропускание (кривая 2) для кристалла PST II. Виден только один пик МРС ($T_{a.п.} = 23.5^\circ C$), положение которого совпадает с аномалией на кривой пропускания. Периодические максимумы, наблюдаемые выше и ниже пика МРС, связаны с интерференцией лучей в плоскопараллельной пластинке, представляющей собой кристалл, и с периодическим изменением интенсивности этой интерференционной картины вследствие температурной зависимости показателя преломления $n(T)$. Этот вывод подтверждается совпадением значений производной показателя преломления вблизи T_c (dn/dT), полученной из наших экспериментальных данных (рис. 1, кривая 1) и величиной dn/dT , полученной независимым методом в работе [4].

Для расчета dn/dT мы использовали известную формулу

$$I_m \sim \cos \Delta\varphi \simeq \cos \frac{\delta n(T) \cdot 2\pi \cdot 2d}{\lambda}, \quad (1)$$

где I_m — интенсивность модулированной составляющей, d — толщина образца, $\delta n(T)$ — изменение показателя преломления, $\Delta\varphi$ — разность фаз интерферирующих лучей, λ — длина волны. Очевидно, что соотношение величин интенсивностей МРС и модулированной по температуре составляющей I_m зависит от качества обработки поверхности кристалла (в том числе от степени ее плоскопараллельности), поскольку при изменении этих условий меняется соотношение интенсивностей интерферирующих лучей.

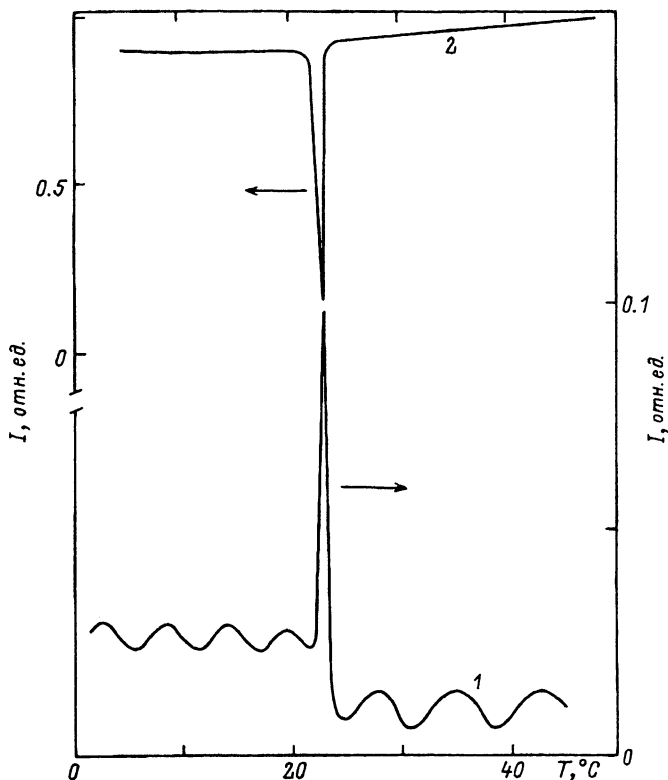


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности малоуглового рассеяния света (1), снятой в геометрии пропускания и оптического пропускания (2) для кристалла PST II.

Угол рассеяния $15'$.

Аналогичная картина модуляции температурных зависимостей интенсивности рассеянного света наблюдалась при измерениях МРС в геометрии отражения. Отсутствие интерференционных колебаний на кривой пропускания (рис. 1, кривая 2), по-видимому, связано с большой разницей в интенсивностях интерферирующих лучей.

Для устранения интерференции мы исследовали МРС в геометрии отражения, предварительно заматировав заднюю грань образца. На рис. 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (кривая 1) и МРС в геометрии отражения (кривые 2,3), измеренные на том же образце, что и на рис. 1. В отличие от рис. 1 на рис. 2 (кривые 2,3) четко видно присутствие двух пиков: один при температуре 23.5°C (I_1), что совпадает с температурой пика на рис. 1, другой (меньшей интенсивности I_2) при температуре $\sim 39.0^\circ\text{C}$, $I_1/I_2 \cong 6$. Необходимо отметить, что вторая аномалия I_2 обладает температурным гистерезисом $\Delta T = 4.5^\circ\text{C}$. Кроме того, на кривых МРС (кривые 2,3) видно наличие размытого максимума при температуре 36°C .

Исследуемые в работе кристаллы PST I и PST II испытывают сегнетоэлектрический ФП I рода, что подтверждает обнаруженный нами температурный гистерезис пика МРС, наблюдаемый в цикле нагревание-охлаждение (PST I, $\Delta T = 4.5^\circ\text{C}$; PST II, $\Delta T = 3^\circ\text{C}$), что

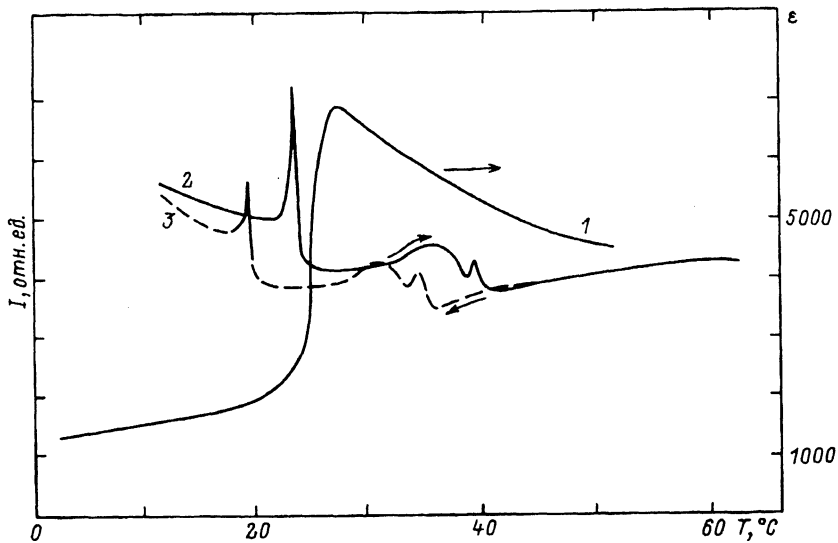


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и малоуглового рассеяния света, снятые в геометрии отражения при нагревании (2) и охлаждении (3) для кристалла PST II.

Угол рассеяния $15'$.

находится в хорошем соответствии с данными работы [5]. Совпадение температур гистерезиса пика MPC для PST I и второго пика для PST II, обнаруженного в геометрии отражения (рис. 2, кривые 2,3), а также одни и те же температуры, при которых эти аномалии наблюдаются, позволяют нам сделать вывод, что вторая аномалия при $T = 39^\circ\text{C}$ (кривые 2,3 на рис. 2) соответствует перколяционному ФП для более упорядоченных областей, которые, как было показано в [2,6], находятся преимущественно в поверхностном слое. Действительно, процесс ФП в более упорядоченном приповерхностном слое должен привести к появлению шероховатости поверхности образца (из-за стрикционных эффектов). Корреляционная длина R_\perp поверхностных неоднородностей будет резко возрастать при некоторой температуре T_s , отличной от температуры объемного ФП T_v . В силу крупномасштабности неоднородностей ($R_\perp \gg \lambda$) вблизи T_s , для оценки интенсивности MPC в геометрии отражения мы можем использовать формулу теории возмущений для пологих поверхностей (см., например, [7]), где интегрирование ведется по освещенной поверхности Σ

$$I(q_\perp) = \int \frac{\sigma(q_\perp) d\Sigma}{R_1^2} \simeq \frac{\sigma(q_\perp) \Sigma}{R_1^2}, \quad (2)$$

где R_1 — расстояние от поверхности кристалла до фотоприемника, а сечения рассеяния единичной площадки $\sigma(q_\perp)$ можно записать в виде

$$\sigma(q_\perp) = k^4 f(\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_s) G_s(q_\perp), \quad (3)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор; $\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_s$ — единичные векторы, направленные вдоль падающего и отраженного лучей света; $f(\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_s)$ — функция, зависящая от рода граничных условий для волны на плоской поверхности; q_\perp — поперечная компонента вектора рассеяния; $\mathbf{q} = k(\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_s)$ и

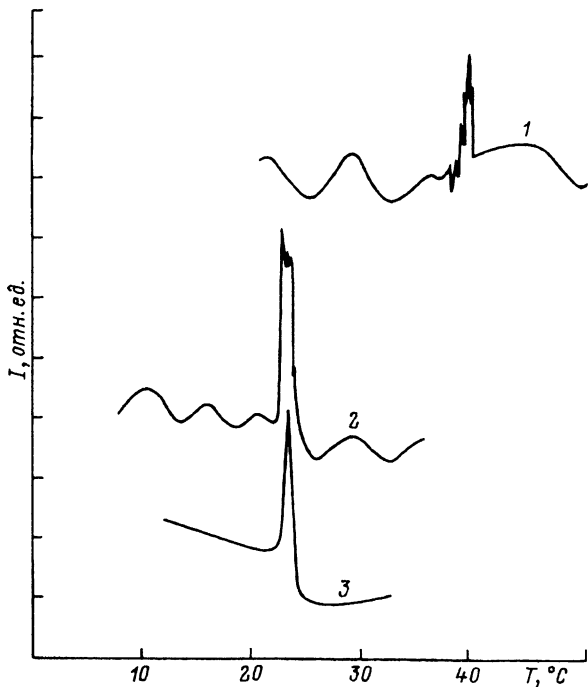


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности МРС, снятой в геометрии отражения для кристаллов PST I (1) и PST II (2). Кривая 3 снята для кристалла PST II, у которого заматирована задняя грань.

$G_s(q_{\perp})$ — Фурье-образ коррелятора поверхностных неоднородностей. Из формулы (3) очевидно, что при наличии перколяционного ФП в особом приповерхностном слое при $T \approx T_s$ должен наблюдаться аномальный пик интенсивностей МРС при $q_{\perp} \ll R_{\perp}^{-1}$. Таким образом, аномалия МРС при 39° С может быть объяснена в рамках модели, учитывающей существование особого поверхностного слоя. Отсутствие второй аномалии интенсивности МРС на рис. 1, измеренной в геометрии пропускания, обусловлено, по-видимому, маскировкой пика меньшей интенсивности периодическими максимумами интерференционной картины.

Наличие двух аномалий свидетельствует о присутствии в исследуемом кристалле приповерхностного упорядоченного слоя, имеющего достаточно резкую границу с менее упорядоченными объемными областями, т.е. о пространственно-однородном упорядочении образцов PST II, исследуемых в данной работе, в отличие от кристаллов PST, измеренных в работе [1].

При исследовании МРС в кристаллах PST I с большим упорядочением как в геометрии пропускания, так и в геометрии отражения обнаружен только один пик, соответствующий перколяционному ФП для упорядоченных областей.

Как уже было отмечено в работе [2] при исследовании МРС в геометрии пропускания в кристаллах PST, при медленной скорости изменения температуры аномальный пик интенсивности МРС обнаруживал дополнительную тонкую структуру, состоящую из нескольких пиков («гребенка») (рис. 3, кривая 1). Наиболее вероятной причиной появле-

ния такой тонкой структуры при измерении в геометрии пропускания могут быть интерференция света для лучей, прошедших через образец и двукратно отраженных, и скачок показателя преломления при температуре ФП T_c [3]. При ФП I рода величина интенсивности I_m , рассчитанная по формуле (1), будет испытывать биения с тем большей частотой, чем больше толщина кристалла и изменения $n(T)$. Для кристаллов PST II тонкая структура аномального пика интенсивности МРС при измерении в геометрии пропускания выражена слабее (рис. 3, кривая 2), так как меньше величина скачка $n(T)$ [4]. При устранении интерференционных эффектов в геометрии отражения тонкая структура пика не наблюдается (рис. 3, кривая 3).

Заметим, что в кристаллах с большим разупорядочением температура аномального пика дальше отстоит от температуры максимума $\epsilon(T)$ (рис. 2 и [2]).

Для кристалла PST III с еще большим разупорядочением пика МРС в отсутствие электрического поля не обнаружено. Приложение небольшого электрического поля ($E = 5$ кВ/см, режим охлаждения в поле-нагрев в поле) не приводит к появлению пика МРС. Повидимому, для кристалла PST III, так же как и для разупорядоченных кристаллов цинкониобата свинца, описанных в [8], существует некоторое критическое поле, лишь начиная с которого резко возрастает корреляционная длина, что может привести к появлению пика МРС.

Таким образом, проведенные измерения позволили установить существование более упорядоченного по сравнению с объемом поверхностного слоя в образцах PST II. Показано, что «гребенки» и плавные максимумы обусловлены в основном не макронеоднородностью объема образцов, а интерференционными эффектами. Факт наличия поверхностного слоя важен при построении реальной модели неупорядоченных кристаллов с РФП и соответствующей количественной обработке измерений интенсивности МРС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-02-14156).

Список литературы

- [1] Камзина Л.С., Корженевский А.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. № 3. С. 146-149.
- [2] Камзина Л.С., Корженевский А.Л. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1795-1800.
- [3] Камзина Л.С., Корженевский А.Л., Крайник Н.Н., Сапожникова Л.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 4. С. 613-620.
- [4] Korshunov O.Yu., Markovin P.A., Pisarev P.V., Sapozhnikova L.M. // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. P. 151-154.
- [5] Korshunov O.Yu., Markovin P.A., Pisarev P.V. // *Ferroelectrics Letters*. 1992. V. 13. P. 137-142.
- [6] Bokov A.A., Raevskii I.P., Prokopalo O.I., Fesenko E.F., Smotrakov V.G. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 54. P. 241-244.
- [7] Рылов С.М., Кравцов Ю.А., Татарский В.Н. Введение в статическую радиофизику. Ч. II. М.: Наука, 1978. 463 с.
- [8] Камзина Л.С., Крайник Н.М., Корженевский А.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 10. С. 532-535.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
28 сентября 1993 г.