

давление повышает времена релаксации и чувствительность жидкого кристалла к акустическому воздействию.

Л и т е р а т у р а

- [1] Капустин А.П., Капустина О.А. Акустика жидких кристаллов. М.: Наука, 1986.
- [2] Ежов С.Г., Пасечник С.В., Баландин В.А. - Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, в. 8, с. 479.
- [3] Попов А.И., Пасечник С.В., Баландин В.А., Ноздрев В.Ф. - Письма в ЖТФ, 1982, т. 8, № 16, с. 998.
- [4] Киреев В.И., Пасечник С.В. В сб.: Применение ультразвуки к исследованию вещества, вып. 36, М., ВЗМИ, 1984, с. 58.
- [5] Блинов Л.М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1978.
- [6] Pasечник S.V., Larionov A.N., Balandin V.A., Nozdrey V.F. - J. Physique, 1984, v. 45, p. 441.

Всесоюзный заочный
машиностроительный институт

Поступило в Редакцию
17 марта 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 19 12 октября 1988 г.

ВЛИЯНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ ИОНОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СКАНДОНИОБАТА И СКАНДОТАНТАЛАТА СВИНЦА

Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник,
Л.М. Сапожникова, И.С. Бараш,
Н.В. Зайцева

Соединения $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PSN) и $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (PST) являются сегнетоэлектриками со структурой перовскита, испытывающими фазовый переход I рода между сегнетоэлектрическим и параэлектрическим состояниями. Степень размытия этого перехода зависит от степени упорядочения (S) ионов Sc^{3+} и Nb^{5+} в PSN и Sc^{3+} и Ta^{5+} в PST в октаэдрических положениях в решетке. В кристаллах с дальним порядком ($S = 1$) наблюдается четкий фазовый переход, в отсутствие дальнего порядка фазовый переход размывается. Изменяя температурные условия выращивания монокристаллов [1] или условия термообработки [2] можно влиять на степень упорядочения ионов S . Возможность получить в одном и том же соединении разных характер фазовых переходов определя-

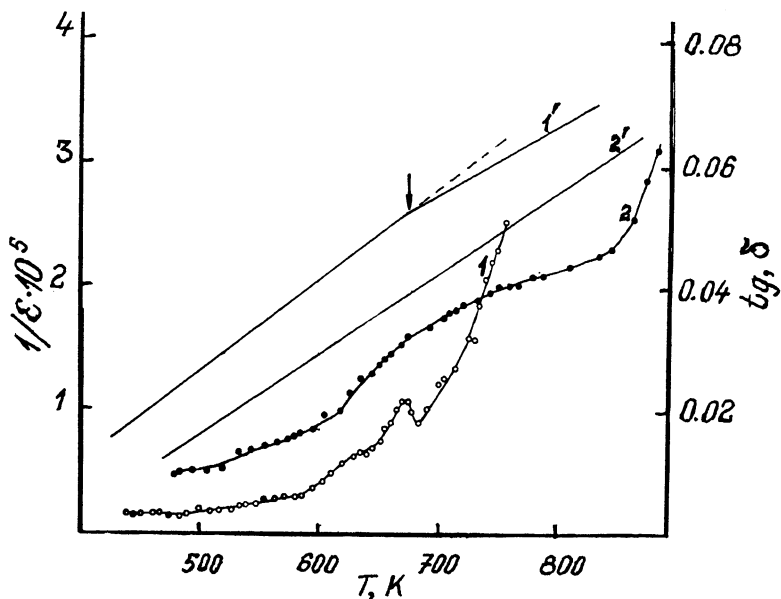


Рис. 1. Температурные зависимости $1/\epsilon$ и $\text{tg} \delta$ для кристаллов PST_1 (кр. 1, 1') и $PST_{0.3}$ (кр. 2, 2').

ет основную научную ценность исследований этих соединений и делает их прекрасным объектом для изучения влияния упорядочения на физические свойства. Если диэлектрические свойства в области сегнетоэлектрического фазового перехода изучены достаточно подробно в образцах с разной степенью упорядочения, то диэлектрические свойства при высоких температурах в этих соединениях совсем не изучались. Из литературных данных известно [3, 4], что в некоторых соединениях $PbB'B''O_3$, где $B\alpha'' - Nb, Ta, B' - In$ или редкоземельные ионы, при высоких температурах наблюдались антисегнетоэлектрические фазовые переходы. Поэтому в соединениях PSN и PST представляло интерес более подробно исследовать высокотемпературную область. Кроме того, практически не изучались электрооптические и фоторефрактивные свойства этих кристаллов. Большие значения электрооптических коэффициентов и отсутствие естественного двупреломления при температурах выше средней температуры Кюри делают эти кристаллы перспективными для модуляции и сканирования лазерного излучения.

Целью настоящей работы было изучение влияния упорядочения ионов на высокотемпературные диэлектрические свойства, а также на электрооптический и фоторефрактивный эффекты.

В качестве объектов исследования были выбраны разупорядоченные кристаллы PSN ($T_C = 386 \text{ K}$, $\epsilon_{\text{max}} = 40000$) и кристаллы PST с разной степенью упорядочения. Монокристаллы PST вы-

рашивались из предварительно синтезированного соединения PST (состав расплава $20\% PST + 80\% (PbO + PbF^2 + 0.4B_2O_3)$). В зависимости от температурной области кристаллизации и скорости охлаждения получались кристаллы с разной степенью упорядочения. При области кристаллизации $1150-900^\circ C$ росли прозрачные монокристаллы розового цвета с неупорядоченной структурой кубического перовскита. Кристаллы имели размеры до $2 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$ и следующие характеристики: $T_C = 278 \text{ K}$, $\epsilon_{\text{мак}} = 12000$, $s = 0.3$ ($PST_{0.3}$). При повышении температуры кристаллизации и скорости охлаждения ($T_{\text{крист}} = 1250-900^\circ C$) росли прозрачные кристаллы

желтоватого цвета с упорядоченной структурой кубического перовскита с размерами до $4 \times 3 \times 3 \text{ мм}^3$. Кристаллы были двух типов: $PST_{0.7}$ - $s = 0.7$, $T_C = 294 \text{ K}$, $\epsilon_{\text{мак}} = 7000$ и PST_1 , $s = 1$, $T_C = 313 \text{ K}$, $\epsilon_{\text{мак}} = 4000$. Разная степень упорядочения, по-видимому, связана с градиентом температур в объеме тигля. Степень упорядочения кристаллов s определялась рентгеновским методом по интенсивностям сверхструктурных рефлексов.

Диэлектрические измерения проводились в температурном интервале $300-1300 \text{ K}$ в частном диапазоне $400-1300 \text{ кГц}$, электрооптический эффект изучался при температурах выше сегнетоэлектрического перехода на двух длинах волн 4880 \AA и 6328 \AA в постоянных и переменных электрических полях.

В температурной зависимости $\epsilon(T)$ и $\epsilon_g \delta(T)$ в практически упорядоченных кристаллах PST была впервые обнаружена аномалия при температуре $\sim 680 \text{ K}$. Более отчетливо эта аномалия проявляется в виде излома на зависимости $1/\epsilon$ (рис. 1, кр. 1.1'). В неупорядоченном кристалле эта аномалия выражена слабее и находится в пределах погрешности (кр. 2, 2'). Аналогичную аномалию мы наблюдали в практически упорядоченном кристалле цинкониобата свинца с $T_C = 393 \text{ K}$ при $\sim 780 \text{ K}$. Наблюдаемые аномалии не обнаруживают релаксационных свойств. Ниже этой аномалии существует температурный гистерезис $\epsilon(T)$ и $\epsilon_g \delta(T)$ при нагреве и охлаждении и отсутствуют петли диэлектрического гистерезиса. Можно предположить, что обнаруженная аномалия в кристаллах PST соответствует антисегнетоэлектрическому фазовому переходу, который, по всей вероятности, размыт. Такое предположение согласуется с характером температурной зависимости коэффициента преломления света [5]. Чем больше степень упорядочения ионов, тем более четко выражена высокотемпературная аномалия. С увеличением разупорядочения аномалии размывается.

Упорядочение ионов оказывает существенное влияние и на электрооптический эффект. Известно, что квадратичные по поляризации электрооптические коэффициенты $M_{11}-M_{12}$ в параэлектрической фазе для многих кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков имеют примерно одно и то же значение и не зависят от температуры. В сегнетоэлектриках, содержащих ионы Pb в положении А структуры перовскита, коэффициенты M_{ij} в 10 раз меньше, чем в других кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках. Оказалось, что

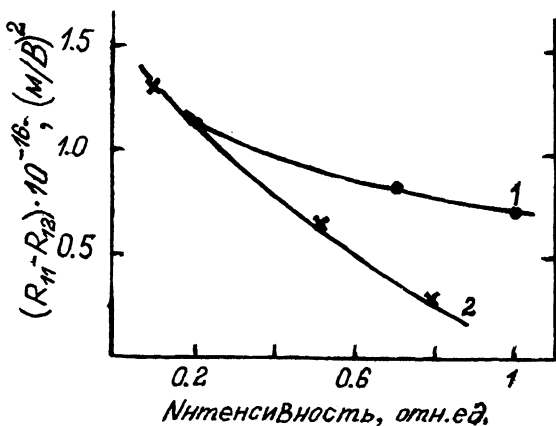


Рис. 2. Зависимости электрооптических коэффициентов $R_{11} - R_{12}$ от интенсивности засветки фотоактивным светом для кристалла PST_1 (кр. 1) и $PST_{0.3}$ (кр. 2).

в кристаллах $PST_{0.7}$ и PST_1 отсутствует температурная зависимость коэффициентов $M_{11} - M_{12}$. Обычно в Pb -содержащих сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом наблюдается либо увеличение [6], либо уменьшение [7] этих коэффициентов в области фазового перехода, связанное с вкладом ориентационных процессов в поляризацию образца. В исследуемых нами практически упорядоченных образцах $PST_{0.7}$ и PST_1 эти процессы в изучаемом частотном диапазоне не дают существенного вклада в поляризацию. В разупорядоченном кристалле PSN наблюдался рост значений $M_{11} - M_{12}$ при приближении к T_C , связанный с возрастающим вкладом ориентационной поляризации. При дальнейшем увеличении температуры ориентационные процессы успевают завершиться, и коэффициенты $M_{11} - M_{12}$ стремятся к истинной, не зависящей от температуры, величине, как в упорядоченных кристаллах. Однако величина M_{ij} остается малой как в упорядоченных, так и в неупорядоченных кристаллах. Основной причиной малости этих коэффициентов является, по-видимому, большая электронная поляризуемость ионов свинца.

В сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом следует ожидать особенностей фотоиндуцированных эффектов, связанных с сосуществованием пара- и сегнетоэлектрических фаз. На рис. 2 представлены зависимости квадратичных электрооптических коэффициентов $R_{11} - R_{12}$ от интенсивности фотоактивного света с $h\nu = 2.8$ эВ для кристаллов $PST_{0.3}$ и PST_1 . Для образца PST_1 (кр. 1) обнаружено незначительное уменьшение $R_{11} - R_{12}$, в то время как для образца $PST_{0.3}$ этот эффект значительно сильнее. Можно предположить, что наблюдаемый эффект уменьшения электрооптических коэффициентов с увеличением интенсивности фотоактивного света для разупорядоченных образцов связан с увеличением числа межфазных границ и дефектов. Это приводит к увеличению концен-

трации ловушек и, следовательно, плотности заряда, возникающего при облучении фотоактивным светом. С увеличением степени упорядочения фоторефрактивный эффект уменьшается.

Таким образом, в работе обнаружены высокотемпературные аномалии на зависимостях ϵ и $tg\delta$ для исследованных свинец-содержащих кристаллов со структурой перовскита. Показано, что процесс упорядочения В катионов, расположенных в однотипных положениях кристаллической решетки, оказывает существенное влияние на характер этих аномалий и на величину фоторефрактивного эффекта.

Л и т е р а т у р а

- [1] Раевский И.П., Смотрakov В.Г., Боков А.А., Зайцев С.Н., Филиппенко В.П. - Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1983, т. 19, № 1, с. 123-126.
- [2] Stenger C.G.F., Burggraaf A.J. - Phys. Stat. Sol.(a), 1980, v 61, p. 275-285.
- [3] Исупов В.А., Крайник Н.Н. - ФТТ, 1964, т. 6, № 11, с. 3713-3715.
- [4] Прокорало O.I., Raevskii I.P., Malitskaya M.A., Попов Yu.M., Бокoв A.A., Смотрakov V.G. - Ferroelectrics, 1982, v. 45, p. 89-93.
- [5] Burns G., Dacol F. - Solid St. Comm., 1979, v. 48, No 10, p. 853-856.
- [6] Kojima F., Kuwata J., Nomura S. - Proceed. of the 1-st Meet. on Ferroelectric Materials and Their Application, 1973, p. 155-160.
- [7] Крайник Н.Н., Трепакoв В.А., Камзина Л.С., Сахарoв Д.Г., Волик Б.А., Письменный В.А., Скорнякова К.П. - ФТТ, 1975, т. 17, № 1, с. 208-212.

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

Поступило в Редакцию
30 июня 1988 г.