

05.2

Диэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов скандониобата свинца–бария

© И.П. Раевский, В.В. Еремкин, В.Г. Смотрakov,
Е.С. Гагарина, М.А. Малицкая

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

Поступило в Редакцию 2 сентября 1998 г.

Установлено, что в отличие от керамики концентрационная зависимость температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости ε , соответствующего сегнетоэлектрическому фазовому переходу, кристаллов твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ не испытывает насыщения в интервале $0 < x < 0.6$. В то же время величины размытия максимума ε в кристаллах и керамике близки. Зависимость T_m от частоты описывается законом Фогеля–Фулчера, что позволяет связать сильное размытие фазового перехода в твердых растворах с появлением свойств, характерных для дипольных стекол.

Сегнетоэлектрическая керамика твердых растворов скандониобата свинца–бария $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PBSN) в последние годы привлекает все большее внимание, с одной стороны, как перспективная основа для создания электрооптических и конденсаторных материалов [1,2] и, с другой стороны, как модельный объект для изучения размытия фазовых переходов [3,4]. Однако имеющиеся данные о фазовой $T-x$ диаграмме и природе размытия фазовых переходов в этих твердых растворах неполны и весьма противоречивы. В частности, неясными остаются причины резкого ослабления при $x > 0.3-0.4$ концентрационной зависимости температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости ε , соответствующего сегнетоэлектрическому фазовому переходу, а также чрезвычайно сильного размытия максимумов $\varepsilon(T)$ у составов с высоким содержанием Ba. Одной из возможных причин является наличие в зернах керамики градиента концентрации компонентов [2] вследствие сложности получения керамики равновесных твердых растворов PBSN из-за сильного различия реакционных способностей

$\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PSN) и $\text{BaSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (BSN). Для достижения равновесного состояния необходимо увеличивать температуру и длительность обжига керамики, что повышает вероятность образования вакансий по свинцу. Целью данной работы являлось исследование диэлектрических свойств монокристаллов твердых растворов PBSN и сравнение их со свойствами керамик, полученных методом горячего прессования при высоких температурах [2], в которых влияния неравновесности состава и дефектов по свинцу значительно менее вероятны, чем в керамике, полученной обычным обжигом.

Прозрачные желтые кристаллы $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ с $0 \leq x \leq 0.58$ (по данным анализа с помощью растрового микроскопа-микроанализатора "Самбах-Микро") преимущественно изометрической формы размером 1–2 мм были выращены методом массовой кристаллизации. Методика выращивания и исследования кристаллов аналогична описанной в [5]. Рентгеноструктурный анализ показал, что приведенный параметр ромбоэдрически искаженной перовскитовой ячейки кристаллов приблизительно линейно увеличивается с ростом x . При этом в отличие от керамики [2] уширения линий на рентгенограммах по сравнению с PSN не наблюдалось, что косвенно свидетельствует о равновесности полученных твердых растворов.

Как и в керамиках, увеличение содержания Ва приводит к понижению температуры T_m максимума $\varepsilon(T)$ кристаллов PBSN, увеличению степени его размытия и уменьшению максимальной величины ε_m (рис. 1, 2). Зависимости $\varepsilon_m(x)$ и $T_m(x)$ кристаллов и керамики достаточно близки. Наблюдаемое в керамике насыщение зависимости $T_m(x)$ при $x > 0.4$, по-видимому, обусловлено неравновесностью керамических образцов. На зависимостях $\varepsilon(T)$ некоторых кристаллов с высоким содержанием Ва наблюдаются небольшие дополнительные аномалии выше температуры основного максимума. Они, вероятно, обусловлены образованием на кристаллах в момент слива маточного расплава тонкого поверхностного слоя, содержащего большее, по сравнению с объемом, количество PSN. Наличие подобных слоев ранее отмечалось и в кристаллах других твердых растворов [5].

Выше T_m температурные зависимости ε большинства кристаллов хорошо описываются выражением [6]:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_m} + \frac{(T - T_m)^2}{2\varepsilon_m\sigma^2}. \quad (1)$$

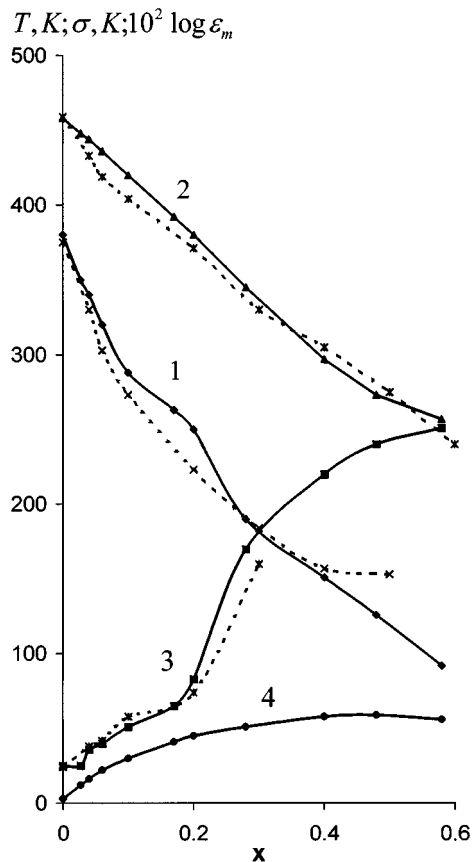


Рис. 1. Концентрационные зависимости температуры T_m максимума диэлектрической проницаемости ϵ (1), максимального значения ϵ_m (2), параметра размытия фазового перехода σ (3) и разности T_m при частоте 1 kHz и температуры Фогеля–Фулчера T_0 (4) твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Сплошные линии — кристаллы, пунктирные — керамики (по данным [2]).

Как видно из рис. 1, значения параметра размытия перехода σ для кристаллов близки к соответствующим значениям для керамик, определенным по данным [1].

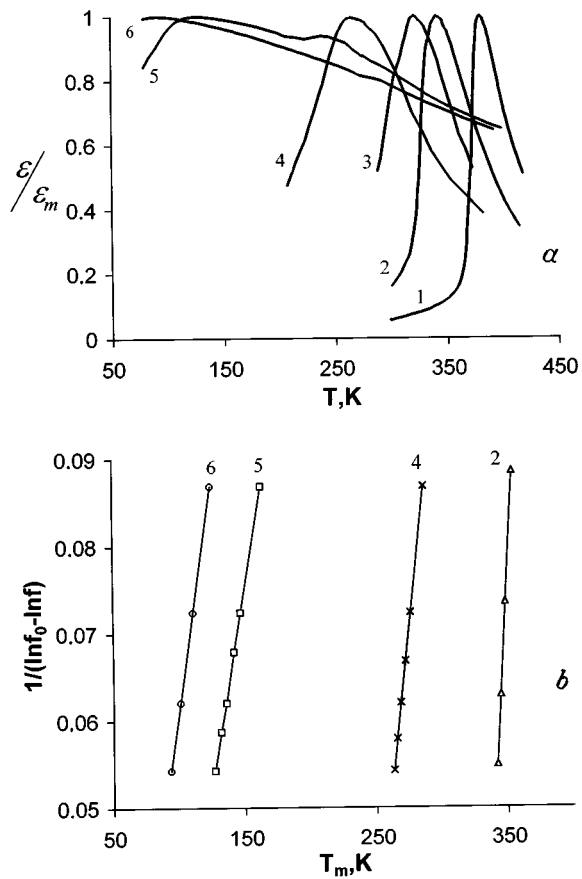


Рис. 2. *a* — температурные зависимости величины ϵ/ϵ_m (ϵ_m — максимальное значение ϵ) кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Ba_xSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, измеренные на частоте 1 kHz: 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0.04$; 3 — $x = 0.06$; 4 — $x = 0.17$; 5 — $x = 0.48$; 6 — $x = 0.58$. *b* — зависимости $(\ln f_0 - \ln f)^{-1}$ от T_m для кристаллов $Pb_{1-x}Ba_xSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, иллюстрирующие выполнение закона Фогеля–Фулчера. Обозначения те же, что и на рис. 2, *a*.

Значения T_m кристаллов увеличивались с ростом частоты f измерительного поля. Зависимость T_m от f хорошо описывается законом Фогеля–Фулчера:

$$f = f_0 \exp [-E/k(T_m - T_0)], \quad (2)$$

где f_0 — частота попыток преодоления потенциального барьера E , k — постоянная Больцмана, T_0 — температура Фогеля–Фулчера, интерпретируемая как температура ”статического замораживания” электрических диполей или перехода в состояние дипольного стекла [7,8]. В кристаллах PBSN $f_0 = (0.5 - 1) \cdot 10^{11}$ Hz, что близко к значениям, наблюдавшимся в других сегнетоэлектриках-релаксорах [8–10]. Для чистого PSN значения T_0 близки к T_m [9,10], однако с ростом x разность $T_m - T_0$ увеличивается, достигая ≈ 60 K при $x \approx 0.4$, после чего остается приблизительно постоянной. Отметим, что примерно такая же величина разности $T_m - T_0$ наблюдается и в кристаллах классического сегнетоэлектрика-релаксора $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [8].

Таким образом, наблюдаемое в керамиках твердых растворов PBSN насыщение зависимости $T_m(x)$ при $x > 0.4$, по-видимому, связано с наличием концентрационных неоднородностей. В то же время сильное размытие фазового перехода как в керамике, так и в кристаллах, вероятно, обусловлено появлением свойств, характерных для дипольных стекол (фрустрация в кристаллической решетке сегнетоэлектрика, в котором растворено несегнетоэлектрическое вещество [2,11]. В пользу такого объяснения свидетельствуют также данные исследования теплопроводности керамик PBSN [3].

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 96–02–17463.

Список литературы

- [1] Дамбекалне М.Я., Борман К.Я., Штернберг А.Р. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 3. С. 78–81.
- [2] Пронин И.П., Аязбаев Т., Зайцева Н.В. и др. // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 12. С. 1528–1531.
- [3] Fahland M., Mattausch G., Hegenbarth E. // *Ferroelectrics*. 1995. V. 168. N 1-2. P. 9–16.
- [4] Malibert C., Dkhil B., Kiat J.M. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. V. 9. P. 7485–7500.

- [5] *Eremkin V., Smotrakov V., Gagarina E.* et al. // J. Korean Phys. Soc. 1998. V. 32. P. S1597–S1600.
- [6] *Кириллов В.В., Исупов В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. № 12. С. 2602–2606.
- [7] *Fisher K.H.* // Phys. Status Solidi. B. 1983. V. 116. P. 357–414.
- [8] *Viehland D., Jang S., Cross L.E.* et al. // Phil. Mag. B. 1991. V. 64. N 3. P. 335–344.
- [9] *Chu F., Setter N., Tagantsev A.K.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. N 8. P. 5129–5134.
- [10] *Chu F., Reaney I.M., Setter N.* // Ferroelectrics. 1994. V. 151. N 1–2. P. 343–348.
- [11] *Исупов В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 6. С. 1131–1135.