

## Фазовые переходы в $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$

© К.Г. Абдулвахидов, И.В. Мардасова, Т.П. Мясникова, М.А. Витченко, Э.Н. Ошаева

Южный федеральный университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия  
e-mail: phys.kam@mail.ru

(Поступило в Редакцию 20 августа 2008 г. В окончательной редакции 14 июля 2009 г.)

Рентгенодифрактометрическим, электрофизическими и оптическими методами изучены разупорядоченные и частично упорядоченные сегнетоэлектрические монокристаллы  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  в широком интервале значений температуры. В низкотемпературной области при  $T = -40^\circ\text{C}$  обнаружен фазовый переход, который подтверждается как электрофизическими, так и рентгенодифрактометрическими методами.

Характерной особенностью свинецсодержащих релаксорных сегнетоэлектриков с общей формулой  $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$  ( $\text{B}'$  и  $\text{B}''$  — разновалентные катионы в идентичных кристаллографических позициях), к которым относится и скандотанталат свинца  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  (PST), является то, что, варьируя температурный интервал кристаллизации (спекания) [1–3], механообработкой [4,5] или последующей термообработкой можно влиять на степень упорядоченного размещения катионов  $\text{Sc}^{+3}$  и  $\text{Ta}^{+5}$  и тем самым переводить кристалл от релаксорного состояния в классическое сегнетоэлектрическое состояние, и наоборот.

В большинстве работ, посвященных изучению физических свойств упорядоченного или разупорядоченного состояний PST, измерения проводились в основном при положительных температурах, тогда как область низких температур мало исследована. В работе [6] от гелиевых температур до  $130^\circ\text{C}$  изучены диэлектрические свойства, теплоемкость и поляризационные характеристики тонких пленок PST с добавкой Mn и обнаружены аномалии этих свойств в окрестностях температур  $-223$ ,  $-173$ ,  $-113$  и  $-40^\circ\text{C}$ , но приведенные результаты представляют, по выражению авторов, скорее предмет дискуссии, нежели утверждение наличия фазовых переходов (ФП) при этих температурах.

В [7] проведены измерения диэлектрических свойств упорядоченных и разупорядоченных керамических образцов PST с разной степенью дефектности, и для объяснения аномалий диэлектрической проницаемости в этой работе предлагается модель, включающая помимо сегнетофазы и неполярную фазу. В образцах с вакансиями PbO в области низких температур наблюдается дисперсия диэлектрической проницаемости, однако в этой работе нет сведений о ФП в области низких температур.

Целью настоящей работы является изучение физических свойств разупорядоченных и частично упорядоченных монокристаллов PST в широком интервале значений температуры методами электрофизики, оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа и установление корреляции между структурными особенностями и электрофизическими свойствами.

## Эксперимент

Изученные в настоящей работе кристаллы были выращены методом массовой кристаллизации расплавов в растворе в НИИ физики ЮФУ и имели форму параллелепипеда с линейными размерами от 1 до 2 mm и были без видимых в оптический микроскоп дефектов.

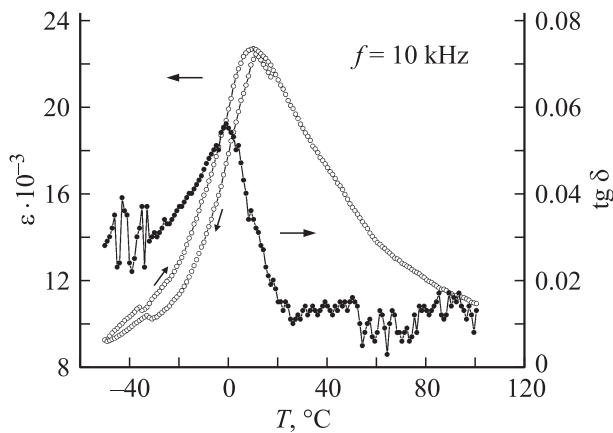
Изучение температурной зависимости диэлектрических свойств осуществлялось с помощью моста переменного тока P5016 на частоте 10 kHz, а электропроводности — с помощью универсального вольтметра-электротметра В7-30 и вакуумной камеры [8], позволяющей проводить изучение электрофизических свойств и доменной структуры монокристаллов в интервале от азотных температур до  $250^\circ\text{C}$ . Рентгенодифрактометрические измерения проводились сканированием узла 400 обратной решетки методом  $\Theta - 2\Theta$  на дифрактометре HZG-4B ( $\text{CoK}\alpha$ -излучение) в интервале значений температуры от  $-100$  до  $50^\circ\text{C}$  с помощью низкотемпературной камеры, устанавливаемой на гониометрической головке. Камера была выполнена и устанавливалась аналогично описанной в [9] высокотемпературной камере, а криостат-испаритель — подобно приведенному в [10] и устанавливался на гониометрической приставке ГП-14 над камерой. Все конструкционные части были изготовлены из дюралюминия, а в качестве теплоизолирующего материала применялся пенопласт. Сочленения камеры и криостата-испарителя осуществлялось латунной гофрой, что позволяло в процессе работы отъюстировать кристалл. Управление дифрактометром и обработка дифракционных данных осуществлялись с помощью компьютера. Погрешность измерения параметров решетки составляла  $\pm 0.0001 \text{ \AA}$ . Спектры оптического поглощения кристаллов из той же партии в инфракрасном диапазоне (3500–14 500 nm) и видимой области (400–750 nm) изучены на спектрофотометрах ИКС-14А и СФ-14 в интервале  $20$ – $200^\circ\text{C}$ . Стабилизация температуры во всех измерениях осуществлялась с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

## Результаты и обсуждение

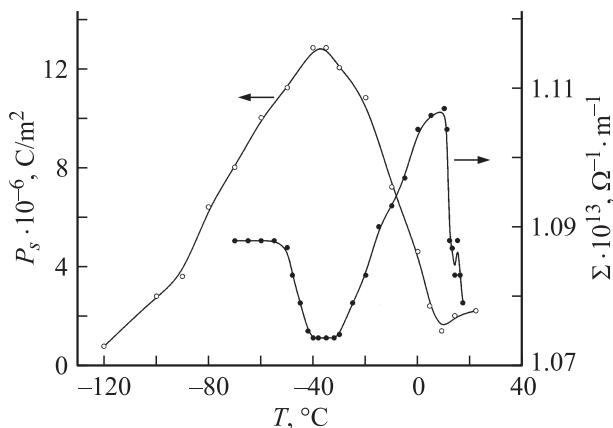
Диэлектрические измерения показали, что в интервале отрицательных значений температуры  $-40 - -30^\circ\text{C}$  наблюдается слабая аномалия температурного хода  $\epsilon$ , заключающаяся в немономном характере ее изменения, и более четкая аномалия тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta(T)$ , а при положительных температурах  $\epsilon$  достигает максимума в окрестности  $10^\circ\text{C}$  (рис. 1).

Ранее в работе [11] на температурной зависимости удельной электропроводности  $\Sigma(T)$  скандониобата свинца  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  в области ФП было обнаружено скачкообразное изменение  $\Sigma$ . Поэтому представляло интерес изучение поведения  $\Sigma$  PST при ФП.

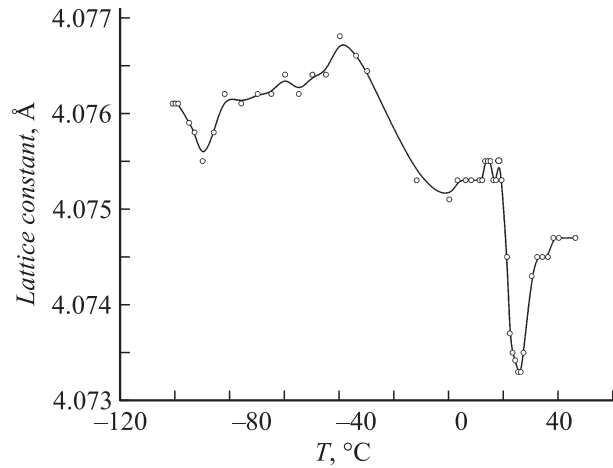
В интервале значений температуры от  $-50$  до  $-40^\circ\text{C}$   $\Sigma$  уменьшается достаточно резко (рис. 2). Последующее увеличение температуры привело к монотонному росту, и в окрестности температуры  $10^\circ\text{C}$  наблюдался максимум  $\Sigma$  с дальнейшим резким ее уменьшением. Скачки, наблюдаемые при более высоких температурах, обусловлены, скорее всего, ФП областей кристалла с более



**Рис. 1.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  монокристалла  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ .



**Рис. 2.** Температурная зависимость спонтанной поляризованности  $P_s$  и удельной электропроводности  $\Sigma$  монокристалла  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ .

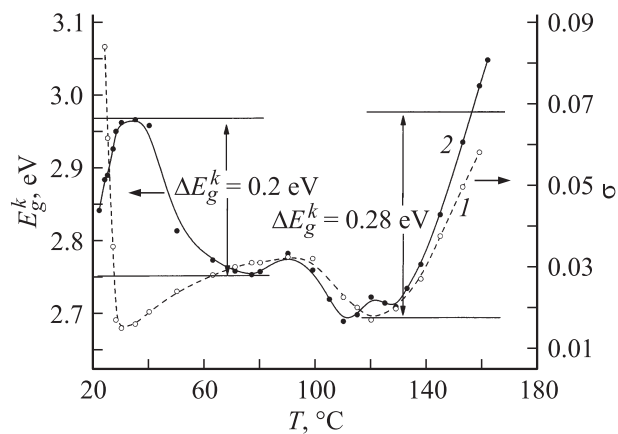


**Рис. 3.** Температурная зависимость параметра решетки  $a$  монокристалла  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ .

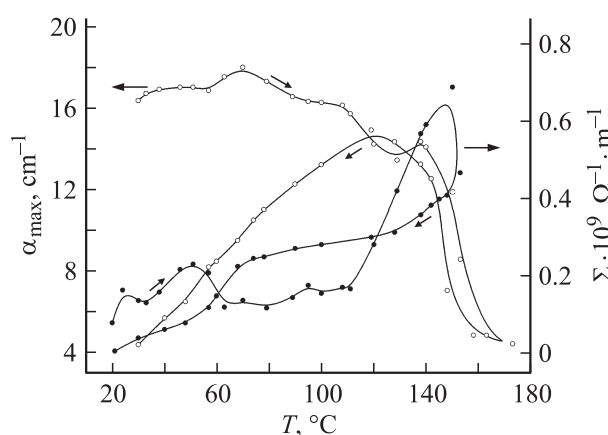
высокими значениями степени химического порядка  $s$ . Такой кристалл состоит из областей с близкими значениями свободной энергии и отличающимися величинами и направлениями векторов  $P_s$ , значениями температур Кюри  $T_c$ , параметром решетки  $a$  и т. д. Следует отметить, что при электрофизических измерениях релаксорных сегнетоэлектриков не всегда четко выявляются локальные ФП — все определяется чувствительностью методами и долями, занимаемыми разными областями в целом объеме образца, но они всегда вносят вклад в размытие ФП.

На температурной зависимости параметра решетки  $a$  в окрестностях  $-40$  и  $18^\circ\text{C}$  были обнаружены аномалии (рис. 3), обусловленные спонтанной деформацией при ФП в этих точках. Первая из них по температуре совпадает с обнаруженной в [6] аномалией. Наличие ФП в окрестности  $-40^\circ\text{C}$  подтверждает и температурный ход спонтанной поляризованности  $P_s$  (рис. 2). Петли гистерезиса в области  $-40^\circ\text{C}$  имели насыщенный характер.

Результаты температурных исследований спектров поглощения пластинчатого кристалла PST с ориентацией направления  $[100]$ , перпендикулярной развитой грани кристалла, приведены на рис. 4. В видимой области наблюдаются две полосы с максимумами поглощения (1) 400 и (2) 700 nm. При нагревании кристалла край полосы (1) смещается в длинноволновую область и подчиняется правилу Урбаха. Параметр, характеризующий наклон прямолинейной зависимости логарифма коэффициента поглощения  $K$  от энергии падающего света  $\sigma = (\Delta \ln K / \Delta h\nu)kT$ , имеет резонансные минимумы при 30 и  $120^\circ\text{C}$ . В температурной зависимости энергетического положения края поглощения  $E_g^k$  (при постоянном коэффициенте поглощения) отмечают следующие особенности: в режиме нагрева кристалла вблизи  $30^\circ\text{C}$  (при  $\ln K = 2.05$ )  $E_g^k$  скачком уменьшается на 0.2 eV, а в области  $120^\circ\text{C}$  увеличивается на 0.28 eV. Поэтому можно было предположить, что ФП имеют место при 30 и  $120^\circ\text{C}$ . Однако рентгенодифрактометрическими измерениями ФП при  $120^\circ\text{C}$  нами не изучен,



**Рис. 4.** Температурная зависимость энергетического положения края поглощения  $E_g^k$  и параметра  $\sigma$  монокристалла  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ .



**Рис. 5.** Температурная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  и удельной электропроводности  $\Sigma$  монокристалла  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ .

а ФП при  $30^\circ\text{C}$  коррелирует с возрастанием параметра решетки  $a$  в окрестности этой температуры (рис. 3). Константа электрон-фотонного взаимодействия  $g$  [12,13] ниже  $30^\circ\text{C}$  равна 15.7, в интервале  $30\text{--}120^\circ\text{C}$   $g = 13.3$ , выше  $120^\circ\text{C}$   $g = 18$ , т.е. велика по сравнению с  $\text{BaTiO}_3$ , где  $g = 1\text{--}3$ . Энергия эффективного фонона, наиболее сильно взаимодействующего с электроном, ниже  $30^\circ\text{C}$  равна  $538\text{ cm}^{-1}$ , в интервале  $30\text{--}120^\circ\text{C}$   $591\text{ cm}^{-1}$  выше  $120^\circ\text{C}$  —  $689\text{ cm}^{-1}$  [12,13]. Полоса (2) имеет колоколообразный вид и при  $120^\circ\text{C}$  имеет полуширину  $0.3\text{ eV}$ . Она может быть связана с  $F$ -центрами в кристалле PST [14]. Эта полоса характеризуется резким ростом интегральной интенсивности выше  $120^\circ\text{C}$ .

В ближней ИК-области наблюдается полоса поглощения с частотой максимума  $13\,270\text{ cm}^{-1}$ , причем коэффициент поглощения с низкочастотной стороны меньше, чем с высокочастотной, что характерно для полярона большого радиуса с энергией связи  $\hbar\omega_{\text{max}}/3 = 0.55\text{ eV}$  [15]. Величина энергии активации из измерений электропроводности в области ниже  $30^\circ\text{C}$  равна  $0.45\text{ eV}$ , а выше  $100^\circ\text{C}$  —  $0.72\text{ eV}$ . Как видно из рис. 5,

коэффициент поглощения в максимуме  $\alpha_{\text{max}}$  полосы  $13\,270\text{ cm}^{-1}$  сильно уменьшается при температуре выше  $150^\circ\text{C}$ , что по-видимому соответствует разрушению поляронного состояния, т.е. переходу в делокализованное состояние [16,17]. Уменьшение коэффициента поглощения в максимуме  $\alpha_{\text{max}}$  полосы  $13\,270\text{ cm}^{-1}$  коррелирует с резким ростом проводимости для этого кристалла выше  $120^\circ\text{C}$  (рис. 5). В данном случае имеет место более упорядоченный кристалл, чем при электрофизических измерениях.

Таким образом, проанализировав результаты изучения разупорядоченных и частично упорядоченных кристаллов PST, можно утверждать, что аномалии, наблюдаемые на температурных зависимостях электрофизических свойств, коррелируют со структурными изменениями при этих же значениях температуры, в разупорядоченных монокристаллах PST помимо известного фазового перехода с максимальным значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , в интервале температур  $-40\text{--}-30^\circ\text{C}$  существует еще один структурный ФП при сохранении сегнетоэлектрического состояния.

## Список литературы

- [1] Stenger C.G.F., Buggraaf A.J. // Sol. Stat. Comm. 1979. Vol. 32. P. 989–982.
- [2] Stenger C.G.F., Buggraaf A.J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. Vol. 61. P. 275–285.
- [3] Stenger C.G.F., Buggraaf A.J. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. Vol. 61. P. 653–664.
- [4] Витченко М.А., Мардасова И.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 4. С. 45–50.
- [5] Абдулвахидов К.Г., Витченко М.А., Мардасова И.В., Ошадзева Э.Н. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 5. С. 131–133.
- [6] Dawber M., Rios S., Scott J.F., Zhang Qi, Whatmore R.W. // Fundamental physics of ferroelectrics. Proc. 1<sup>st</sup> Williamsburg Ferroelectrics Workshop. Williamsburg VA, USA, 2001. P. 1–10.
- [7] Chu F., Setter N., Tagantsev A.K. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 8. P. 5129–5134.
- [8] Абдулвахидов К.Г., Горбунова А.Г. // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 5. С. 211–212.
- [9] Абдулвахидов К.Г., Куприянов М.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1992. № 5. С. 232–233.
- [10] Хейкер Д.М. Рентгеновская дифрактометрия кристаллов. Л.: Машиностроение, 1973. 256 с.
- [11] Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Мясникова Т.П., Коган В.А. и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 3. С. 489–494.
- [12] Мясникова Т.П., Гах С.Г., Шалаев В.Н. // Кристаллография. 1998. Т. 43. Вып. 3. С. 502.
- [13] Myasnikov E.N., Spinko R.I., Shalaeva E.A., Myasnikova T.P. // Ferroelectrics. 1998. Vol. 214. P. 177.
- [14] Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. М.: Наука, 1977. 295 с.
- [15] Emin D. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. N 18. P. 13 691–13 708.
- [16] Мясников Э.Н., Мясникова А.Э. // ЖЭТФ. 1999. Т. 116. Вып. 4/10. С. 1386–1397.
- [17] Myasnikova A.E. // Phys. Lett. A. 2001. Vol. 291. P. 439–446.