

АНОМАЛЬНОЕ МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ С РАЗМЫТЫМ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ

Л.С. Камзина, А.Л. Корженевский

Обнаружен эффект аномального малоуглового рассеяния света в кристаллах $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST), испытывающих размытые фазовые переходы (РФП). Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что РФП в неупорядоченных кристаллах PST сопровождается фазовым переходом (ФП) перколяционного типа.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал, описывающий необычные сегнетоэлектрические свойства ряда перовскитовых сегнетоэлектрических кристаллов типа $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$ в области средней температуры Кюри¹. Несмотря на это, остаются открытыми вопросы о наличии или отсутствии "истинного" фазового перехода (ФП) в этих соединениях и значении температуры, при которой он, возможно, происходит. Кроме того, хотя факт влияния структурных несовершенств кристалла на степень размытия перехода твердо установлен, неясно, насколько схожи процессы эволюции из параэлектрического состояния в полярное в сегнетоэлектрических кристаллах с РФП с различной степенью структурного беспорядка.

Благодаря наличию двух сортов катионов B' и B'' в этих кристаллах появляется возможность упорядочения или разупорядочения ионов в октаэдрических положениях решетки. При полном упорядочении катионы B' и B'' регулярно чередуются в соседних октаэдрах. Степень упорядочения (дальний порядок) в распределении ионов контролируется обычно рентгенографически, т. к. упорядочение приводит к удвоению периода решетки и появлению сверхструктуры. Интенсивности сверхструктурных линий максимальны при идеальном порядке и уменьшаются при понижении степени дальнего порядка.

Мы предположили, что для описания таких процессов применимы идеи теории протекания. Одним из следствий используемой нами модели является предсказание о возникновении пиков в температурной зависимости интегральной интенсивности малоуглового рассеяния света. В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные об аномальном светорассеянии, впервые обнаруженном в кристаллах PST с различной степенью упорядочения ионов Sc^{3+} и Ta^{5+} в октаэдрических положениях кристаллической решетки.

Наличие высокотемпературного ФП ($T_{\text{п}} = 1470^\circ\text{C}$) типа порядок-беспорядок в кристаллах PST создает возможность изменять степень упорядочения этих ионов либо путем термической обработки, либо путем изменения температуры выращивания монокристаллов, и тем самым влиять на величину размытия сегнетоэлектрического ФП при температурах, близких к комнатной². При выборе кристалла для исследования проблемы РФП мы остановились на PST именно из-за этой возможности проследить влияние упорядочения ионов на малоугловое рассеяние, контролируя степень упорядочения s рентгенографически.

Кратко изложим соображения, приводящие к выводу о возникновении аномального малоуглового рассеяния. Известно, что в зависимости от степени упорядочения ионов температура максимума диэлектрической проницаемости в этом кристалле изменяется от -5 до $\sim +45^\circ\text{C}$ ¹⁻³. Поэтому естественно предположить, что пространственные флуктуации $c(\mathbf{r})$ концентрации неупорядоченных позиций этих ионов приводят к флуктуациям температуры $T_C(\mathbf{r})$ локального ФП в сегнетоэлектрическое состояние. При слабом разупорядочении можно ожидать, что функция распределения $\Phi(T_C)$ будет иметь максимум, положение которого близко к температуре Кюри T_C^0 перехода в ромбическую фазу для полностью упорядоченного ($s = 1$) кристалла PST. Предполагая, что корреляционный масштаб поля $T_C(\mathbf{r})$

равен R_0 , и функция $\Phi(T_c)$ не изменяется качественным образом при учете взаимодействия полярных кластеров за счет дальнодействующих упругих и электрических сил, для зависимости среднего размера кластера R от доли зарождающейся фазы $x(T)$ имеем, согласно непрерывной теории протекания ⁴:

$$R = R_0 \left| \frac{x - x_c}{x_c} \right|^{-\nu_p}, \quad (1)$$

где x_c — критическое значение доли новой фазы, отвечающее порогу протекания, ν_p — индекс теории протекания для корреляционной длины. Интегральная интенсивность света, рассеянного гетерофазным кристаллом вблизи порога протекания (при $qR \ll 1$), имеет вид:

$$I(q) = VQ_s \sum_{i=1}^3 \{ D_{11}(t_i^l t_i^s)^2 + \sum_{k \neq i} [D_{12} t_i^l t_i^s t_k^l t_k^s + D_{44}(t_i^l t_k^s)^2] \}, \quad (2)$$

где t^l, t^s — вектора поляризации падающего и рассеянного света, а тензорные функции $D_{ik}(\mathbf{q})$ выражаются через компоненты фурье-образа коррелятора тензора диэлектрической проницаемости, например, $D_{11}(\mathbf{q}) = \langle |\Delta \epsilon_{xx}(\mathbf{q})|^2 \rangle$. Если предположить, что полярные кластеры являются монокристаллическими областями ромбической фазы, то все функции $D_{ik}(\mathbf{q})$ пропорциональны фурье-образу функции Грина $K(\mathbf{q})$ теории протекания ⁵:

$$D_{11}(\mathbf{q}) = D_{12}(\mathbf{q}) = [1/3(a_{11} + 2a_{12})P_0^2]^2 K(\mathbf{q}), \quad D_{44}(\mathbf{q}) = (1/3 a_{44} P_0^2)^2 K(\mathbf{q})$$

$$K(\mathbf{q}) = \frac{4\pi R_0}{3(q^2 + R_p^{-2})}, \quad (3)$$

где $\Delta \epsilon_{ik} = a_{ikmn} P_m P_n$, P_0 — скачок поляризации в кластере. Из (3) видно, что при малых углах рассеяния ($qR < 1$) интенсивность $I(\mathbf{q}) \sim R_p^2$ и имеет резкий пик вблизи порога протекания. При больших степенях разупорядочения ионов Sc^{3+} и Ta^{5+} вид функции $\Phi(T_c)$ может качественно отличаться от ее вида для случая малого разупорядочения. В частности, это произойдет, если поле $c(\mathbf{r})$ имеет несколько наиболее вероятных значений. Соответственно, могут появиться пики интенсивности малоуглового рассеяния света при нескольких температурах. Кроме того, сильные флуктуации $c(\mathbf{r})$ могут обусловить локальные ФП не в ромбическую фазу.

Для проверки изложенных теоретических представлений исследовалось малоугловое рассеяние света в кристаллах с разной степенью упорядочения ионов Sc и Ta: $s = 0,95$, $T_c = 43^\circ\text{C}$, а также $s = 0,7$, $T_c = 21^\circ\text{C}$. В качестве источника света использовался He-Не-лазер ЛГ-126. Образец и фотоприемник размещались на гониометре ГС-5. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света при различных углах наблюдения фотоприемника и постоянной пространственно-угловой апертуре регистрировалась на селективном усилителе У2-8. На рис. 1 представлена зависимость относительной интенсивности рассеянного света от температуры при разных углах наблюдения в кристалле PST с $s = 0,95$. Видно, что при T^+ , лежащей ниже температуры максимума $\epsilon(T)$ на $\sim 1,5 - 2^\circ\text{C}$, наблюдается аномальный пик рассеянного света шириной $\sim 1^\circ\text{C}$. При увеличении угла рассеяния пик размывается и при угле $\sim 10^\circ$ вырождается в ступеньку. Температура T^+ соответствует порогу протекания полярной фазы, вблизи которой происходит интенсивное слияние полярных областей и образуется "бесконечный" кластер.

В кристаллах PST с большим разупорядочением ($s = 0,7$) зависимость интенсивности рассеянного света от температуры значительно усложняется. Наблюдается несколько пиков малоуглового рассеяния (рис.2, кривая 1). Это, по-видимому, связано с наличием в одном

образце макрообластей с различными значениями параметра s , в которых ФП перколяционного типа происходят при различных температурах. Отметим, что наши результаты согласуются с данными по температурной зависимости пиротока ⁶, на которой для сильно разупорядоченных кристаллов PST имеется несколько аномалий. Измерение поляризационных

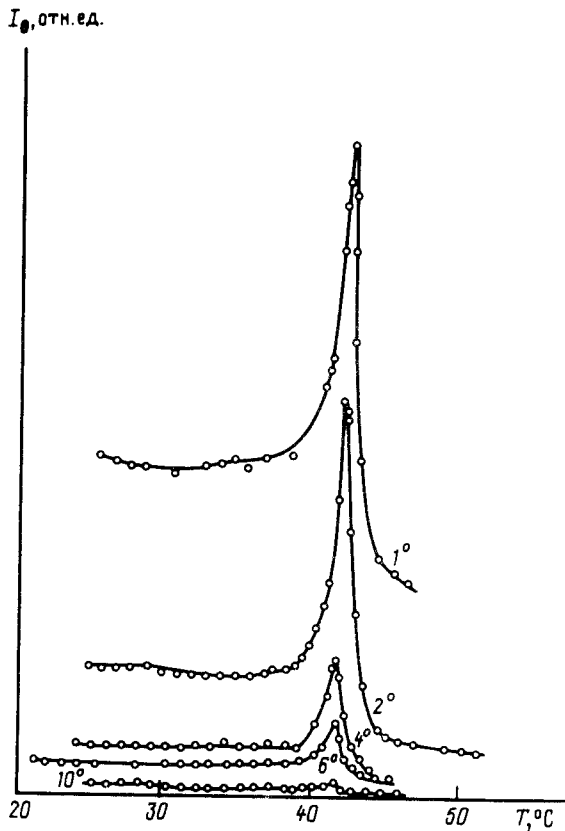


Рис. 1. Относительная интенсивность рассеянного в пространственном угле $\Delta\Omega = 2 \cdot 10^{-5}$ ср света в зависимости от температуры в кристалле $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ с $s = 0,95$ при разных углах наблюдения

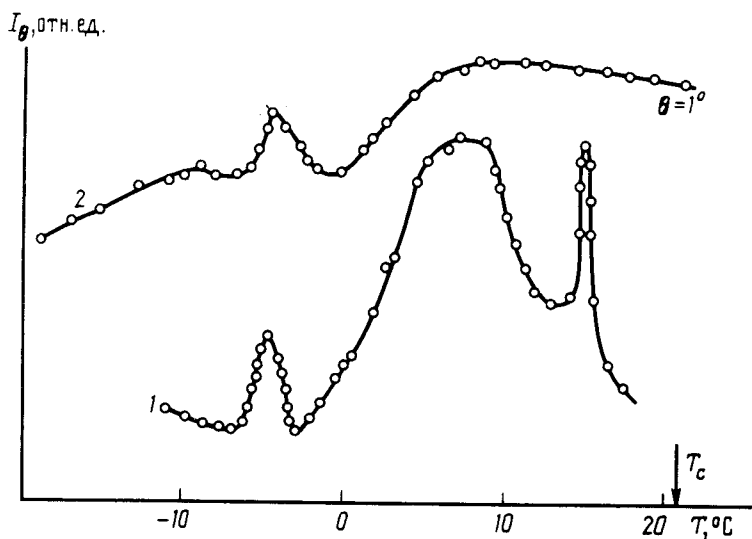


Рис. 2. Относительная интенсивность рассеянного в пространственном угле $\Delta\Omega = 2 \cdot 10^{-5}$ ср света в зависимости от температуры в кристалле $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ с $s = 0,7$ при угле наблюдения 1° : 1 – николи скрещены, 2 – николи параллельны

характеристик показало, что в образцах с $s = 0,95$ аномальный пик рассеяния практически одинаков при параллельных и скрещенных николях. В образцах же с $s = 0,7$ высокотемпературный пик наблюдается лишь при скрещенных николях, в отличие от низкотемпературного (рис. 2, кривая 2). Одна из возможных причин такого различия может быть связана со сложной полидоменной структурой кластеров, а также с тем, что при больших s возможен локальный ФП не в ромбоэдрическую фазу (а, например, в тетрагональную ⁷).

Мы благодарим Л.М.Сапожникову, вырастившую монокристаллы PST и Н.Н.Крайник за полезные дискуссии.

Литература

1. *Setter N., Gross I.E.* J. Appl. Phys., 1980, **51**, 4356.
2. *Groves P.* Ferroelectrics, 1987, **76**, 81.
3. *Камзина Л.С. и др.* Письма в ЖТФ, 1988, **14**, 1760.
4. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* УФН, 1975, **117**, 401.
5. *Корженевский А.Л.* ФТТ, 1987, **29**, 2754.
6. *Randall C.A., Bhalla A.S.* Ferroelectrics Lett., 1988, **9**, 47.
7. *Chang Yu-Jin, Chen Zhi-Li.* Ferroelectrics Lett., 1985, **4**, 13.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
5 июля 1989 г.