

НЕСОРАЗМЕРНАЯ ФАЗА В КРИСТАЛЛАХ БАРИЙ-НАТРИЕВОГО НИОБАТА

С.В. Иванова, И.И. Наумова, И.Н. Леонтьева

Методами рэлеевского рассеяния и дифференциального термического анализа изучены фазовые переходы в области несоответственной фазы в кристаллах $Ba_2NaNb_5O_{15}$ различного состава и ориентации при выращивании. При 240 – 260 °С наблюдается переход I рода, при 300 °С – переход II рода. Обнаружен переход II рода при 200 °С.

Сегнетоэлектрик $Ba_2NaNb_5O_{15}$ – барий-натрий ниобат (БНН) – имеет заполненную структуру калий-вольфрамовых бронз [1]. Этот кристалл интересен наличием в нем несоответственной фазы $pm2_1$, устойчивой в широкой температурной области (~ 470 °С) и расположенной между двумя фазами одинаковой точечной симметрии $4mm$ [2,3]. Более того, в работе [4] установлено существование двух несоответственных фаз I и II и определены их границы T_I и T_{II} . Последовательность фазовых переходов схематически изображена на рис. 1.

Переход при температуре T_{II} , согласно работам [3–6], является переходом первого рода. Порядок перехода T_I достоверно не установлен. В данной работе изучена область существования несоответственной фазы в кристаллах БНН, отличающихся по составу, примесям и направлению выращивания (табл. 1). Кристаллы выращивались методом Чохральского на кафедре физики кристаллов физического факультета МГУ [7].

Т а б л и ц а 1

Состав исследованных кристаллов (мол.%)*

№	BaO	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	Примечания
1	40,8	9,2	50,0	
2	41,0	8,0	51,0	
3	41,0	8,0	51,0	0,1 вес.% Fe ₂ O ₃
4	42,2	7,2	50,6	
5	42,5	6,5	51,0	
6	41,0	8,0	51,0	выращен по оси a
7	42,2	7,2	50,6	0,1 вес.% Nd

* Номера образцов соответствуют номерам кривых рис. 2.

Термограммы (рис. 2) снимались на дифференциальном сканирующем термоанализаторе "Термофлекс". Так как наблюдаемые эффекты очень малы, использовались образцы весом 300–400 мг, помещавшиеся в платиновый тигель. Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой, скорость нагревания составляла 5 град./мин, точность измерения температуры ± 1 °С.

Измерение рэлеевского рассеяния на частоте возбуждающей линии ($\Omega \cong 0$) проводилось с помощью спектрометра ДФС-12 при геометрической ширине щели 10 мкм и геометрии рассеяния $x(zz)y$. В качестве возбуждающей использовалась одна из линий генерации ($\lambda = 515,5$ нм) аргонового лазера. Образцы представляли собой призмы размером $0,2 \times 0,3 \times 0,5$ см³ с заданным направлением сегнетоэлектрической оси z.

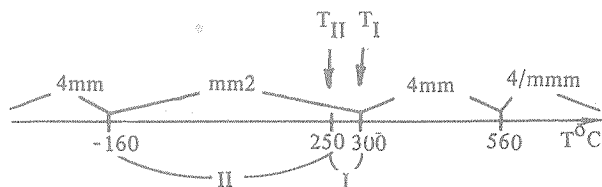


Рис. 1. Схема последовательности фазовых переходов в кристалле БНН.

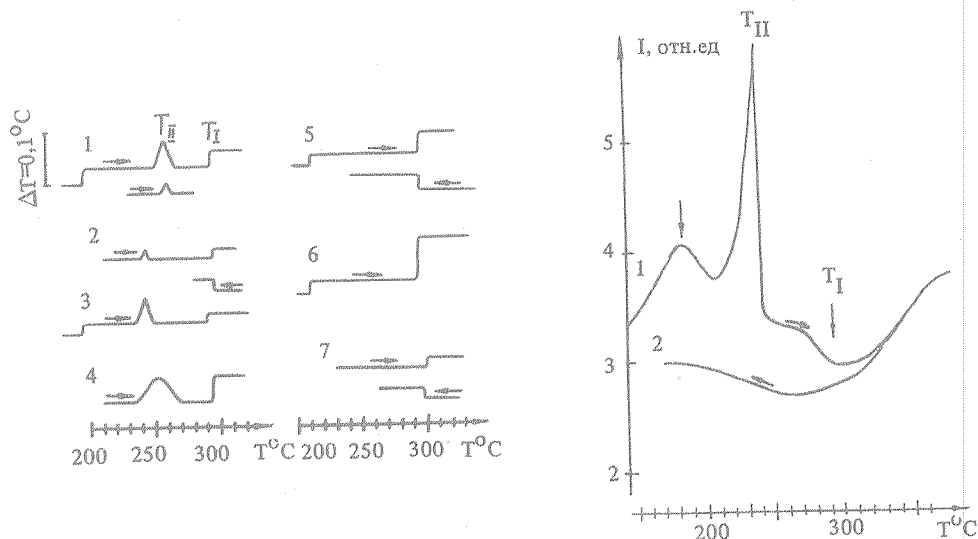


Рис. 2. Термограммы кристаллов различного состава (цифры на графиках соответствуют номерам образцов в таблице).

Рис. 3. Зависимость интенсивности рэлеевского рассеяния от температуры для образца 2 при нагревании (1) и охлаждении (2).

При нагревании от комнатной температуры до $\sim 300^\circ\text{C}$ на термограммах наблюдались три аномалии (рис. 2). При температуре $240\text{--}260^\circ\text{C}$ аномалия наблюдалась только на термограммах четырех кристаллов из девяти, причем при повторном нагревании эта аномалия сглаживалась и исчезала.

В этой же области при 244°C на температурных зависимостях интенсивности рэлеевского рассеяния кристаллов БНН (рис. 3) наблюдался резкий максимум, обнаруженный ранее в [6], что подтверждает установленный другими методами [2,3] порядок перехода (первого рода). Как и при дифференциальном термическом анализе (ДТА), аномалия сглаживается или исчезает при охлаждении, т.е. происходит отжиг кристалла. На кристаллах стехиометрического состава пик не наблюдался.

Введение в кристаллы примеси неодима (0,1 вес. %) приводит к уширению пика (кривая 4 на рис. 2), связанному, по-видимому, со слоистым распределением примеси в кристалле. Примесь железа (0,1 вес.%) приводит к меньшему уширению пика, так как коэффициент вхождения железа в кристалл близок к единице, и примесь распределена более однородно.

Вторая аномалия, ранее не наблюдавшаяся при ДТА, — это сдвиг базовой линии при температуре 300°C , что свидетельствует о наличии перехода второго рода (рис. 2). Это обнаруживается на всех кристаллах при нагревании и охлаждении. Температуры переходов у кристаллов с примесями железа и неодима, выращенных по оси с, а также кристалла, выращенного по оси а, равны соответственно $290, 294, 292^\circ\text{C}$. У кристалла с примесью неодима (кривая 4, рис. 2) и выращенного по оси а (кривая 6, рис. 2) смещение базовой линии увеличивается в 3-4 раза. Возможно, это связано с образованием дефектов в этих кристаллах. Таким образом, на основании полученных из ДТА данных подтверждается наличие перехода второго рода при температуре T_I .

На температурных кривых интенсивности рэлеевского рассеяния в области T_1 наблюдается перегиб. Кривые, полученные при нагревании и охлаждении, не совпадают.

Подобный гистерезис был отмечен ранее в работе /4/ как основное свойство БНН, которое наблюдалось при измерении любых физических свойств (сдвиговое напряжение, двулучепреломление, упругие постоянные) и в любых образцах.

На термограммах наблюдалась также третья аномалия — сдвиг базовой линии при температуре в области 200 °С — при нагревании образцов. Это свидетельствует о наличии перехода второго рода. В этой же области проявляется сглаженный пик на температурных зависимостях интенсивности рэлеевского рассеяния (рис. 3).

Таким образом, использование дополняющих друг друга методов — ДТА и рэлеевского рассеяния — дает возможность установить порядок фазового перехода, а также изучить влияние состава, примесей и направления выращивания на параметры фазовых переходов (температура, степень "размытости" перехода, величина теплового эффекта и т.д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jameson P. V., Abrahams S. C., Bernstein J. L. J. Chem. Phys., 50, 4352 (1969).
2. Schneck J., Primot J. Solid State. Comm., 21, № 1, 57 (1977).
3. Schneck J., Denoyer F. Phys. Rev., B 23, № 1 (1981).
4. Schneck J., Toledano J. C. Phys. Rev., B 25, № 3, 1766 (1982).
5. Toledano J. C., Pateaut L. J. Appl. Phys. 45, 1611 (1974).
6. Иванова С. В., Наумова И. И. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 4, 36 (1985).
7. Наумова И. И., Александровский А. Л., Леонтьева И. Н. Вестник МГУ, сер. физика, астрономия, 20, № 2, 30 (1979).

Поступила в редакцию 9 июня 1986 г.