

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛЕ $Ba_2NaNb_5O_{15}$ МЕТОДАМИ ДТА, КОМБИНАЦИОННОГО И УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

И. И. Наумова, С. В. Иванова

Методом комбинационного рассеяния света в области фазовых переходов при температурах T_a (~ 200 °C), T_I (300 °C), T_{II} (240 °C), T_b (~ 500 °C) и T_c (560 °C) обнаружено anomальное поведение мод $A_1(z)$ в кристаллах барий-натриевого ниобата на частотах 280 cm^{-1} и 670 cm^{-1} . Методом дифференциального термического анализа исследованы свойства кристаллов разного состава и ориентации при выращивании.

Сегнетоэлектрический кристалл ниобат бария-натрия (НБН) имеет структуру калий-вольфрамовой бронзы. Структура кристалла представляет собой каркас октаэдров NbO_6 , соединенных вершинами, и имеет три типа пустот: тетрагональные, занятые ионами Na^+ , пентагональные, занятые ионами Ba^{2+} , и вакантные тригональные. Кристалл НБН имеет высокие электрооптические и нелинейно-оптические коэффициенты и является перспективной фоторефрактивной средой.

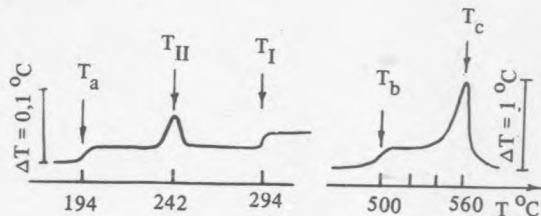


Рис. 1. Кривые ДТА для кристалла НБН.

С теоретической точки зрения кристалл НБН интересен наличием в нем сложной системы фазовых переходов (ФП). В кристалле НБН найдена несоизмерная фаза (НФ), которая изучалась рентгеновскими и другими методами [1—5]. Причиной появления несоизмерной модуляции (НМ) является смещение ионов кислорода в вершинах октаэдров NbO_6 . НМ можно представить вектором модуляционной волны

$$k = \frac{a^* + b^*}{4} (1 + \delta) + \frac{c^*}{2},$$

где a^* , b^* , c^* — векторы тетрагональной обратной решетки, δ — параметр несоизмерности,

который включает удвоение периода элементарной ячейки по оси c и модуляцию вдоль направления $[110]$. Параметр δ остается почти постоянным ($\approx 0,01$) при температурах от комнатной до 250°C (T_{II}) с незначительным уменьшением около 200°C и скачком увеличивается до $0,085$ при температуре T_{II} (ФП первого рода) /1/. Авторами работы /1/ впервые было показано, что вблизи 300°C имеются два ФП при температурах T_I и T_{II} . При нагревании от температуры T_{II} до T_I δ изменяется линейно от $0,085$ до $0,115$. Нами установлено, что ФП при температуре T_I — второго рода, так как для кристаллов НБН различного состава наблюдалось смещение базовой линии кривых, полученных методом дифференциального термического анализа (ДТА) /3/.

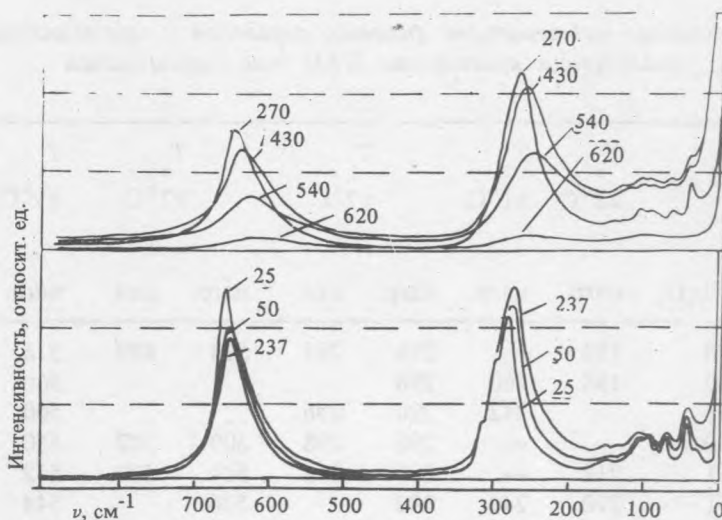


Рис. 2. Спектры КР кристаллов НБН при геометрии рассеяния $x(zz)y$ при различных температурах ($^\circ\text{C}$).

Методом электронной дифракции были обнаружены спутанные пятна, связанные с НМ в структуре НБН /4/. При охлаждении ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c интенсивность и характер этих пятен изменялись при температурах $\sim 500^\circ\text{C}$ (T_b), $\sim 310^\circ\text{C}$ (T_I) и 250°C (T_{II}). Методом электронной микроскопии в кристалле НБН наблюдались при комнатной температуре случайно распределенные зародыши НФ, расположение которых оставалось неизменным до температуры $\sim 200^\circ\text{C}$ /5/, выше этой температуры плотность зародышей увеличивалась.

Кристаллы НБН исследовались методами комбинационного рассеяния (КР), упругого рассеяния света и ДТА. Кристаллы разного состава и ориентации /6/ выращивались методом Чохральского. Возбуждение рассеяния света производилось излучением аргонового лазера ($\lambda = 514,5$ нм).

Поляризация возбуждающего света была параллельна сегнетоэлектрической оси кристалла. Температура Кюри кристаллов определялась по пику на кривых ДТА, снятых на дифференциальном сканирующем микроанализаторе "Термофлекс". Температура измерялась платина-платинородиевой термопарой, скорость нагревания образцов составляла 5 град/мин, точность измерения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$. Характеристики фазовых переходов кристаллов НБН, определенные методом ДТА, представлены в таблице (пустые клетки означают отсутствие измерений, прочерк — отсутствие аномалии).

Т а б л и ц а 1

Составы расплавов, температуры фазовых переходов и кристаллографическая ориентация кристаллов НБН при выращивании

№	Составы ра- сплавов (мол.%)			T_a $\pm 2^\circ\text{C}$	T_{II} $\pm 1^\circ\text{C}$	T_I $\pm 2^\circ\text{C}$	T_b $\pm 2^\circ\text{C}$	T_c $\pm 1^\circ\text{C}$	Кристаллогра- фическое на- правление выращивания		
	BaO	Na ₂ O	Nb ₂ O ₅	нагр.	нагр.	нагр. охл.	нагр. охл.	нагр.			
1	40	10	50	192	—	296	292	504 499	575	[001]	
2	40,8	9,2	50	198	260	296			566	[001]	
3	41	8	51		242	296	296		560	[001]	
4	42,2	7,2	50,6	—	—	298	298	509 502	550	[001]	
5	42,5	6,5	51	212	—	296	296	504 502	542	[001]	
6	41	8	51	210	242	292		506	544	[010]	
7	42,2	7,2	50,6		—				545	[010]	
8	42,5	6,5	51						530	[010]	
9	42,2	7,2	50,6	194	242	294	295	503	—	558	[001]
10	0,1 вес.% Fe ₂ O ₃ 42,2	7,2	50,6	180	246	—	—	—	—	540	[001]
11	0,1 вес.% Sm ₂ O ₃ 42,2	7,2	50,6	196	252	296		505 504	545	[001]	
	0,1 вес.% Nd ₂ O ₃										

В области сегнетоэлектрического ФП у кристаллов НБН разного состава на кривых ДТА наблюдался четкий пик. T_c понижалась с уменьшением концентрации Na₂O в расплаве (табл. 1, образцы 1—5) и у кристаллов, выращенных по направлению [010] (образцы 9—11); пик последних иногда был расщеплен ($\Delta T_c = 4—10^\circ\text{C}$).

ФП второго рода при температуре T_b ($\sim 500^\circ\text{C}$) наблюдался в шести исследованных образцах;

гистерезис ($2-7^\circ\text{C}$). Смещение базовой линии ДТА при этом ФП на порядок больше, чем при температурах T_1 и T_a .

Температура ФП T_1 ($\sim 300^\circ\text{C}$) также слабо зависит от изменений состава кристаллов ($292-298^\circ\text{C}$), гистерезиса при этой температуре не наблюдалось. Интересно отметить тот факт, что у кристаллов, выращенных вдоль $[010]$, а также с примесью Nd^{3+} , смещение базовой линии кривых ДТА увеличивалось в 3-4 раза по сравнению с номинально чистыми, возможно, из-за увеличения степени их дефектности.

Пик на кривых ДТА при температуре T_{II} (240°C) наблюдался нами не на всех исследованных образцах при нагревании, он отсутствовал и при охлаждении и повторном нагревании. Скрытая теплота ФП при температуре T_{II} на два порядка меньше, чем при сегнетоэлектрическом ФП. У кристаллов с примесью Nd^{3+} пик в два раза шире, чем у номинально чистых кристаллов.

В области температур $180-212^\circ\text{C}$ (T_a) обнаружен сдвиг базовой линии кривых ДТА. Эта аномалия наиболее выражена у кристаллов нестехиометрического состава и с примесями.

На кривых температурных зависимостей упругого рассеяния света в кристаллах НБН ранее нами наблюдался резкий пик при температуре 240°C (T_{II}), спад интенсивности в точке Кюри, перегибы кривых в области температур T и $T_1/3$ и аномальное поведение интенсивности линии КР при температуре T_1 на частоте $280\text{ см}^{-1}/7$.

Авторами работы /8/ были изучены в кристаллах НБН внешние моды, расположенные в низкочастотной области спектра КР: при геометрии рассеяния $x(xz)y$ мода B_1 и при геометрии $z(yz)$ мода B_2 . Эти моды описывают колебания решетки, включающие движение катионов относительно каркаса октаэдров NbO_6 . Было показано, что тетрагональная оптическая мода $E(x, y)$ ниже 302°C (T_1) расщепляется на моды орторомбической фазы $B_1(x)$ и $B_2(y)$. В спектре моды $B_2(y)$ найден пик интенсивности на частоте 32 см^{-1} , характеризующий, по мнению авторов, степень орторомбичности структуры. Исследования мод B_1 и B_2 были проведены также в работе /9/.

Нами были исследованы в интервале температур $20-600^\circ\text{C}$ внутренние оптические моды $A_1(z)$ при геометрии рассеяния $x(zz)y$ на частотах 280 см^{-1} и 670 см^{-1} (рис. 3). Эти моды обусловлены движениями ионов кислорода октаэдров NbO_6 , приводящими к удвоению параметра единичной ячейки вдоль оси z при температуре T_1 /1/. Ранее в работе /10/ при нагревании кристалла НБН от комнатной температуры до 530°C был отмечен сдвиг колебательных мод 280 см^{-1} и 650 см^{-1} в область более низких частот на величину $\sim 20\text{ см}^{-1}$. Нами обнаружено, что резкое изменение частот (рис. 3 а, б) и интенсивности (рис. 3 в, г) этих мод происходит вблизи температуры T_{II} . На температурных зависимостях интенсивности упругого рассеяния света кристаллов НБН разного состава наблюдался перегиб кривых при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ (T_b).

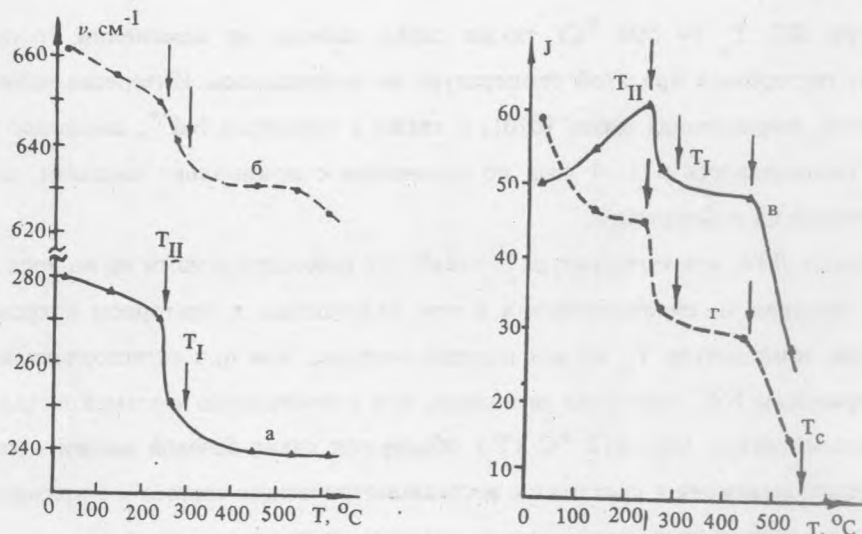


Рис. 3. Температурная зависимость частот (а, б) и интенсивностей (в, з) мод $A_1(z)$ в кристалле НБН: а, в) 280 см^{-1} ; б, з) 670 см^{-1} .

Таким образом, наши измерения в области фазовых переходов кристаллов НБН, а также аномалии температурной зависимости δ и изменения характера сателлитных пятен НФ на рентгенограммах дают возможность предположить, что фазовые переходы при температурах T_a , T_{II} , T_I и T_b разделяют метастабильные области несоизмерной фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schneek J. et al. Phys. Rev., **B25**, 1766 (1982).
2. Oliver W. F. et al. Ferroelectrics, **112**, 3 (1990).
3. Иванова С. В., Наумова И. И., Леонтьева И. Н. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 12, 3 (1986); № 9, 3 (1989).
4. Pan Xiao—qing et al. Phys. Status Solidi (a), **91**, 57 (1985).
5. Pan Xiao—qing, Feng Duan. Phys. Status Solidi (a), **106**, K117 (1988).
6. Наумова И. И., Александровский А. Л., Леонтьева И. Н. Вестник МГУ, серия физика, астрономия, № 2, 30 (1979).
7. Иванова С. В., Наумова И. И. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 4, 36 (1985).
8. Boudou A., Saprriel J. Phys. Rev., B., **21**, 61 (1971).
9. Scott J. F. et al. Ferroelectrics, **104**, 85 (1990).
10. Bobb L. C., Lefkowitz I., Muldawer L. Ferroelectrics, **2**, 217 (1971).

Поступила в редакцию 13 июля 1992 г.