

УДК 548.0

О.С. Кушнір¹, І.С. Гірник², Р.Я. Шопа³,

В.С. Дзюбанський¹, О.С. Єрмаков⁴

¹ Львівський національний університет ім. Івана Франка, факультет електроніки
79017, Львів, вул. ген. Тарнавського, 107

e-mail: o_s_kushnir@electronics.wups.lviv.ua

² Львівський національний університет ім. Івана Франка,
Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень
79005, Львів, вул. Драгоманова, 50

³ Львівський національний університет ім. Івана Франка, фізичний факультет
79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8

e-mail: kosmozoo@ukr.net

⁴ Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, фізичний факультет
49050, Дніпропетровськ, вул. Наукова, 13

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМІЧНОГО РОЗШИРЕННЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ ГЕРМАНАТУ СВИНЦЮ З НЕСТЕХІОМЕТРІЄЮ

На підставі дилатометричних вимірювань для напрямків кристалофізичних осей x і z одержано кількісні характеристики термічного розширення нестехіометричних кристалів германату свинцю з нестатком PbO у широкому діапазоні температур, що включає точку сегнетоелектричного фазового переходу (ФП). Знайдено виразну анізотропію відповідних параметрів й істотну нелінійність поведінки термічного розширення в параелектричній фазі. Обговорено вияви ФП у термічному розширенні, а також вплив структурних дефектів на нього. Оцінено коефіцієнти електрострикції.

Ключові слова: сегнетоелектрики, термічне розширення, кристал, структурні дефекти, коефіцієнти електрострикції.

Вступ

Кристали германату свинцю $Pb_5Ge_3O_{11}$ (скорочено ГС) – це одновісні сегнетоелектрики, що зазнають фазового переходу (ФП) другого роду типу зміщення при температурі $T_C \approx 450$ К зі зміною точкової симетрії $\bar{6} \rightarrow 3$ [1]. Незважаючи на загалом добре розуміння механізму цього ФП, кристали ГС продовжують привертати значну увагу дослідників (див., наприклад, [2–8]). Крім суто фундаментального інтересу до цих модельних сегнетоелектриків, це пояснюється й перспективними можливостями їхніх практичних застосувань, зокрема як піроелектричних матеріалів, елементів сегнетоелектричної пам'яті та матеріалів для запису голограм. Покращення практично важливих характеристик ГС часто

можна досягти шляхом ізоморфних заміщень в його структурі (див. [4, 5, 8]) або внесенням дозованої кількості структурних дефектів певних типів [2, 6, 9].

Одним зі способів поліпшення фото-рефрактивних властивостей ГС є використання помірної нестехіометрії (нестатку окису PbO у вихідній шихті, порівняно зі стандартним співвідношенням: $5PbO:3GeO_2$) [6, 9].

Цей фактор по суті не впливає на йонну провідність за киснем, але суттєво підвищує діркову складову провідності нестехіометричних кристалів $Pb_xGe_3O_{11}$ із $x = 4,95$ [9]. Крім змін провідності, викликає зацікавлення вплив згаданої нестехіометрії на інші фізичні властивості та, зокрема, їхні зміни підчас ФП, тим більше, що незначні відхилення від стехіометрії можуть насправді бути притаманними й „номінально стехіометричним” кристалом,

через недоліки технології вирощування. Дана робота присвячена дослідженню кількісних характеристик термічного розширення нестехіометричних кристалів ГС із $x = 4,95$.

Методика експерименту та результати

Монокристали ГС з номінальним складом $Pb_{4,95}Ge_3O_{11}$ було вирощено за методом Чохральського на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпропетровського національного університету. Досліджувані зразки з типовими розмірами $\sim 1 \times 7 \times 7 \text{ мм}^3$ виявляли задовільну оптичну однорідність і забарвлення, типове для стехіометричних кристалів. Дослідження відносного лінійного термічного розширення цих зразків виконували за допомогою комп'ютеризованого кварцового дилатометра з ємнісним чутливим елементом (чутливість $\sim 1 \text{ нм}$). Температуру зразків у діапазоні від кімнатної до 700 К регулювали з точністю до $0,05 \text{ К}$ в режимах неперервного нагрівання та охолодження. Типова швидкість зміни температури складала $dT/dt \approx 1,6 \text{ К/хв}$.

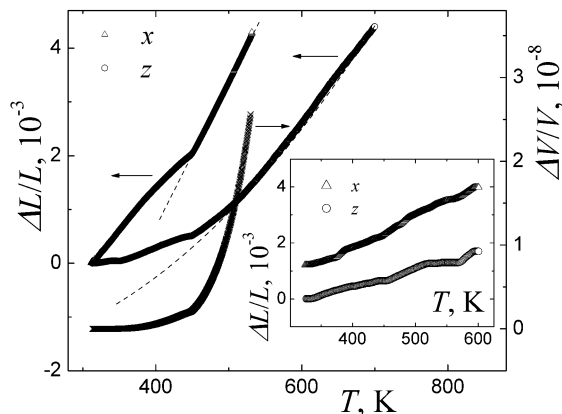


Рис. 1. Температурні залежності відносного лінійного $((\Delta L/L)_x$ і $(\Delta L/L)_z$) і об'ємного $(\Delta V/V)$ розширення нестехіометричних кристалів ГС ($x = 4,95$). Пунктирні лінії відповідають нормальному ходові в сегнетофазі (гіпотезтичному випадку відсутності ФП). На вставці – залежності $(\Delta L/L)_x(T)$ і $(\Delta L/L)_z(T)$ за даними [10] для номінально стехіометричного ГС.

Відповідно до симетрії ГС, їхнє термічне розширення повинно вичерпно описуватися відносними змінами лінійних

розмірів кристала $\Delta L/L$ для двох кристалофізичних напрямків x і z (див. температурні залежності на рис. 1). Криві відносного розширення для режимів нагрівання та охолодження збігалися з задовільною точністю, тому ми представили лише результати, одержані для режиму нагрівання. На рис. 1 показано також відносні зміни об'єму зразка $\Delta V/V$, розраховані на підставі даних $(\Delta L/L)_x$ і $(\Delta L/L)_z$ за очевидною формулою:

$$\Delta V/V = 2(\Delta L/L)_x + (\Delta L/L)_z.$$

Зазначимо, що на рис. 1 відображено лише порівняно малу частку набору експериментальних точок. На вставці рис. 1 для порівняння представлено також дані $(\Delta L/L)_x(T)$ і $(\Delta L/L)_z(T)$ порівняно недавньої роботи [10] для номінально стехіометричних кристалів ГС, вирощених вертикальним методом Бріджмена.

Згадані залежності загалом непогано узгоджуються з даними наших вимірювань. Зокрема, з рис. 1 і рис. 1 (вставка) видно, що кристали розширюються істотніше в площині, перпендикулярній до осі симетрії $((\Delta L/L)_x > (\Delta L/L)_z)$. Так, в інтервалі від кімнатної температури до 500 К розміри кристала в цих напрямках змінюються на $\sim 0,3\%$ і $\sim 0,1\%$, відповідно. Кількісні параметри залежностей, одержаних у цій роботі і в [10], відмінні лише незначно. Важко однозначно встановити, чи їх можна інтерпретувати як вплив нестехіометрії на параметри дилатації, особливо враховуючи не надто високу точність вимірювань у роботі [10]. З наших результатів випливає, що ФП у кристалах ГС має неперервний характер і спостерігається при $T_C \approx 446 \text{ К}$ як згини на залежностях $(\Delta L/L)_i(T)$ ($i = x, z$). Встановити точку Кюрі за даними [10] важко: відповідні функції $(\Delta L/L)_i(T)$ мають численні (хоч і слабкі) зміни нахилу, які пов'язані, швидше за все, з недостатньою точністю або систематичними помилками експерименту.

У параелектричній фазі зміни $(\Delta L/L)_i(T)$ помітно нелінійні, що особливо характерно для кристалофізичного

напрямку z . Для перевірки діапазону існування цього явища ми виконали вимірювання параметра $(\Delta L/L)_z$ аж до температур ~ 700 К. Експеримент засвідчив, що нелінійність зменшується досить повільно зі зростанням температури (див. рис. 1, а також дані для коефіцієнта лінійного розширення на рис. 2). Іншими словами, згадану нелінійність у парафазі навряд чи можна трактувати виключно як залишковий вплив ФП – швидше за все, вона має принциповий характер, будучи притаманною також і „фоновому” внескові кристалічної ґратки до $(\Delta L/L)_i(T)$.

На рис. 2 показано температурні залежності коефіцієнтів лінійного термічного розширення α_x і α_z , розраховані шляхом чисельного диференціювання функцій відносного розширення $(\Delta L/L)_i(T)$: $\alpha_i = (1/L_i)(d\Delta L_i/dT)$. Значний розкид точок на рис. 2 відповідає реальній сумарній (експериментальній і розрахунковій) похибці для коефіцієнтів термічного розширення. Останню складову похибки можна істотно зменшити, попередньо згладжуючи функції $(\Delta L/L)_i(T)$ і усереднюючи похідну за

кількома сусідніми експериментальними точками. Проте ми уникали використання цієї процедури, оскільки вона може дещо спотворити важливу інформацію про поведінку термічного розширення в околі точки ФП

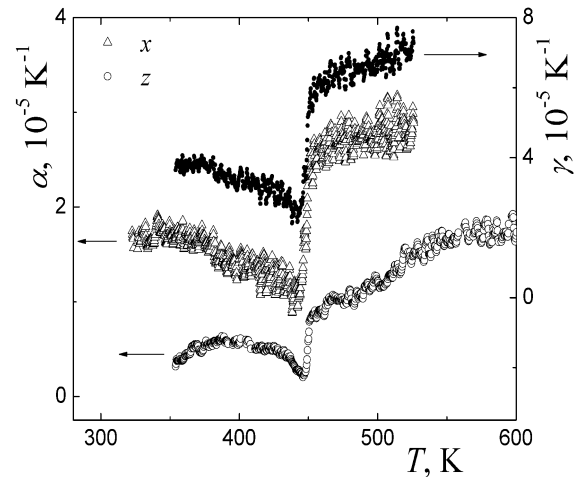


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнтів лінійного (α_x і α_z) і об’ємного (γ) термічного розширення нестехіометричних кристалів ГС ($x = 4,95$).

Таблиця 1

Деякі кількісні параметри, що описують температурні залежності коефіцієнтів лінійного термічного розширення нестехіометричних кристалів ГС ($x = 4,95$)

Коефіцієнт термічного розширення α для осей x і z	Діапазон змін коефіцієнта α , 10^{-6} K^{-1}			Коефіцієнт електрострикції Q_{ij} , $\text{m}^4 \text{ Кл}^{-2}$	Число Гінзбурга t_G , 10^{-2}
	дані [11]	дані [12]	наші дані		
$\alpha_x^{\text{СФ}}$	10	8	14 ÷ 17	0,5	2,7
$\alpha_x^{\text{ПФ}}$	10 ÷ 14	14	25 ÷ 28	–	3,0
$\alpha_z^{\text{СФ}}$	5 ÷ 8	8	4 ÷ 6	0,2	2,1
$\alpha_z^{\text{ПФ}}$	13 ÷ 14	13	9 ÷ 15	–	2,1

Примітка. Індекси „СФ” і „ПФ” стосуються діапазонів температур відповідно в сегнетофазі та парафазі, які не надто близькі до точки ФП: СФ – $T \approx 350 \div 400$ К, ПФ – $T \approx 460 \div 530$ К.

На рис. 2 відображено також коефіцієнт об’ємного розширення γ , обчислений як $\gamma = 2\alpha_x + \alpha_z$. Усі параметри α_i і

γ виявляють аномальні λ -подібні особливості в досить широкому (особливо з боку сегнетоелектричної фази) діапазоні температур навколо точки Кюрі. Як уже

згадано вище, наявність температурної залежності коефіцієнтів α_i і γ у межах параелектричної фази переконливо засвідчує нелінійність температурної поведінки відносного розширення наших кристалів ГС.

Зазначимо, що через численні перегини на залежностях $(\Delta L/L)_i(T)$ із роботи [10] кількісний аналіз залежностей $\alpha_i(T)$ і відповідне порівняння з нашими даними утруднені. Порівняння ж наших результатів для $\alpha_i(T)$ з даними інших робіт для номінально стехіометричних кристалів ГС [11, 12] засвідчує їхнє задовільне узгодження, принаймні за порядком величини (див. дані табл. 1). Єдиний виняток стосується величини коефіцієнта розширення α_x у парафазі, яка помітно більша за відповідну величину, відому з літератури. Як і в роботах [11, 12], для одержаних нами коефіцієнтів маємо $\alpha_x > \alpha_z$, хоча параметр анізотропії $\Delta\alpha = \alpha_x - \alpha_z$ у нас відчутно більший, аніж за даними літератури. Можна припустити, що принаймні частково останній факт може бути наслідком впливу нестехіометрії.

Обговорення

Перейдемо тепер до докладнішого аналізу впливу ФП на термічне розширення нестехіометричних кристалів ГС. Для кількісного розрахунку цього впливу потрібно встановити т. зв. „нормальний” температурний хід функцій $(\Delta L/L)_i(T)$, який відповідав би гіпотетичному випадку відсутності ФП. Оскільки нормальну поведінку природно відносити до парафазі, то часто такі „фонові” функції $(\Delta L/L)_i(T)$ вважають лінійними $((\Delta L/L)_i(T) = A_i + B_i T)$, апроксимуючи їх у парафазі й потім екстраполюючи в діапазон сегнетоелектричної фази. На цьому шляху є певні труднощі. Перша пов’язана з тим, що принаймні у деякому вузькому околі точки Кюрі в парафазі вже можуть трапитися явища, зумовлені флуктуаціями параметра

порядку ФП або впливом структурних дефектів (див., наприклад, [13]). Щоправда, критичні флуктуації в кристалах ГС, які є власними одновісними сегнетоелектриками, пригнічені далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями, а тому слабкі. Проте вплив дефектів може бути відчутним, адже за умови нестехіометрії з’являються вакансії за свинцем. Відомо [14], що такі заряджені дефекти можуть зумовлювати істотні аномалії в околі точки ФП, які нагадують аномалії через флуктуації. З цих міркувань деякий температурний діапазон поблизу T_C в парафазі потрібно наперед виключити з розрахунків нормальної поведінки термічного розширення.

Інша трудність є наслідком істотної нелінійності відносного розширення ГС у парафазі, протяжність якої, мабуть, виходить за межі „діапазону флуктуацій”. Зазначимо, що належний опис нелінійного нормального ходу теплоємності $C_p(T)$ кристалів ГС передбачає комбінацію функцій Дебая, Ейнштейна і низькотемпературного доменного внеску [4], що породжує проблеми зі значною кількістю параметрів підгонки. Для відносного термічного розширення ГС ситуація ще ускладнюється: вплив ФП на нього повинен описуватися виразом $(\Delta L/L)(T) \sim \int C_p(T) dT$ (див., наприклад, [15, 16]), що потребує додаткового розрахунку інтегралів від згаданих вище складних функцій. З іншого боку, нормальний хід $(\Delta L/L)_i(T)$ можна досить точно визначити за допомогою поліноміальної апроксимації даних для „глибокої” парафазі, проте такому підходові бракує фізичного обґрунтування, особливо у разі використання поліномів високого порядку.

Як наслідок, у цій роботі для розрахунку нормального ходу $(\Delta L/L)_i(T)$ (див. пунктирні лінії на рис. 1) ми обмежилися використанням поліномів другого порядку для діапазонів температур, достатньо вищих від T_C .

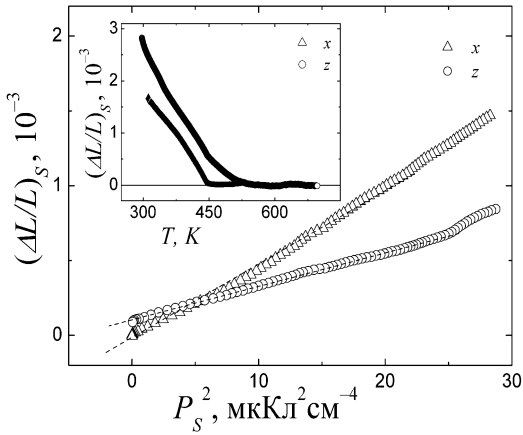


Рис. 3. Залежності спонтанних приростів $(\Delta L/L)_{Sx}$ і $(\Delta L/L)_{Sz}$ відносного лінійного розширення нестехіометричних кристалів ГС ($x = 4,95$) від квадрату спонтанної поляризації P_S^2 . Пунктирні лінії відповідають лінійній апроксимації залежностей $(\Delta L/L)_{Si}$ від P_S^2 . На вставці – температурні залежності спонтанних приростів $(\Delta L/L)_{Sx}$ і $(\Delta L/L)_{Sz}$.

Відхилення від цього „фону” як результат впливу ФП (тобто, спонтанні прирости $(\Delta L/L)_{Si}(T)$) наведено на вставці рис. 3. Внаслідок значної нелінійності функції $(\Delta L/L)_z(T)$ ненульовий спонтанний приріст $(\Delta L/L)_{Sz}$ спостерігаємо навіть при температурах на 70 К вищих за T_C . Такий значний прекурсивний ефект може з’являтися в парафазі внаслідок впливу структурних дефектів.

З урахуванням змін симетрії кристалів ГС під час ФП, спонтанні зміни лінійних розмірів зразків пов’язані з параметром порядку ФП (тобто, спонтанною електричною поляризацією P_S) співвідношенням

$$(\Delta L/L)_{Si}(T) = Q_{ij} P_{Sj}^2, \quad (1)$$

де Q_{ij} – коефіцієнти електрострикції в матричних позначеннях. Оскільки $P_S \parallel z$ ($j = 3$), то на підставі даних експерименту можна знайти коефіцієнти електрострикції Q_{13} і Q_{33} . Для цього ми використали докладні дані $P_S(T)$ [17] для номінально

стехіометричних кристалів ГС. Залежності $(\Delta L/L)_{Si}$ від P_S^2 для обох кристалофізичних напрямків представлено на рис. 3.

Із рис. 3 видно появу нелінійностей, найперше за умови великих P_S , що пов’язано, мабуть, із ненульовим внеском вищих степенів P_S у виразі (1). Вони значно понижують точність визначення коефіцієнтів Q_{ij} . Не виключено також, що додатковою причиною є використання даних P_S для стехіометричного ГС. Знаходячи нахили прямих ліній $(\Delta L/L)_{Si}(P_S^2)$ для малих P_S , ми одержали такі оцінки для коефіцієнтів електрострикції: $Q_{13} \approx 0,5 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ і $Q_{33} \approx 0,2 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ (див. табл. 1).

Отже, у цій роботі виконано дилатометричні експерименти для нестехіометричних кристалів $\text{Pb}_x\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ($x = 4,95$) у діапазоні температур орієнтовно від 320К до 520 К. Одержано характеристики лінійного термічного розширення цих кристалів для напрямків кристалофізичних осей x і z , а також об’ємне розширення. Знайдено істотну анізотропію параметрів термічного розширення. На підставі температурних залежностей $(\Delta L/L)_i$ і даних літератури про спонтанну поляризацію зроблено оцінки електрострикційних коефіцієнтів. Показано, що ФП при $T_C \approx 446 \text{ К}$ призводить до змін нахилу залежностей $(\Delta L/L)_i(T)$ і появи аномальних особливостей у поведінці функцій $\alpha_i(T)$. Порівняно широкий діапазон нелінійності для коефіцієнтів розширення в параелектричній фазі пояснено і впливом структурних дефектів, які з’являються внаслідок нестехіометрії, і відповідною специфікою нормального внеску до термічного розширення, не пов’язаного з ФП.

Автори висловлюють вдячність проф. В.М.Дуді (Дніпропетровський національний університет) і доц. І.М.Климіву (Інститут фізичної оптики, м. Львів) за корисне обговорення результатів цієї роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. – Москва, Мир, 1981. – 736 с.
2. Трубицын М.П., Поздеев В.Г. // ФТТ – 2000. – 42, 2187.
3. Важенин В.А., Гусева В.Б., Шур В.Я. и др. // ФТТ. – 2001. – 43, 1875.
4. Буш А.А., Попова Е.А. // ФТТ. – 2004. – 46, 875.
5. Molak A., Koralewski M., Saunders G.A. et al. // Acta Phys. Polon. – 2005. – A 108, 513.
6. Дуда В.М., Баранов А.И., Ермаков А.С. и др. // ФТТ. – 2006. – 48, 59.
7. Oleaga A., Salazar A., Massot M. et al. // Ferroelectrics. – 2008. – 369, 76.
8. Kushnir O.S., Shopa R.Y., Vlokh R.O. // Ukr. J. Phys. Opt. – 2008. – 9, 169.
9. Єрмаков О.С., Дуда В.М. // УФЖ. // – 2010. – 55, 219.
10. Wu X., Xu J., Jin W., Cryst J. // Growth – 2005. – 282, 160.
11. Iwasaki H., Miyazawa S., Koizumi H. et al. // J. Appl. Phys. – 1972. – 43, 4907.
12. Malinowski M., Pietraszko A., Polomska M. // Phys. Stat. Sol. (a). – 1977. – 41, K55.
13. Fousek J. // Phase Trans. – 1991. – 36, 165.
14. Леванюк А.П., Осипов В.В., Сигов А.С. и др. // ЖЭТФ. – 1979. – 76, 345.
15. Ivanov N.R., Levanyuk A.P., Minyukov S.A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 1990. – 2, 5777.
16. Иванов Н.Р., Фоусек Я. // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1990. – 54, 659.
17. Струков Б.А., Синяков Е.В., Майщик Е.П. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1977. – 41, 692.

Стаття надійшла до редакції 29.05.2011

O.S. Kushnir¹, I.S. Girnyk², R.Y. Shopa³,
V.S. Dzyubanski¹, A.S. Ermakov⁴

¹ Electronics Department, Ivan Franko Lviv National University
107 Gen. Tarnavsky Str., 79017, Lviv

e-mail: o_s_kushnir@electronics.wups.lviv.ua

² Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies, Ivan Franko Lviv National University, 50 Drahomanov Str., 79005, Lviv

³ Physics Department, Ivan Franko Lviv National University
8 Kyrylo and Mefodiy Str., 79005, Lviv

e-mail: kosmozoo@ukr.net

⁴ Physics Department, Oles Gonchar Dnipropetrovsk National University
13 Naukova Str., 49050, Dnipropetrovsk

PECULIARITIES OF THERMAL EXPANSION IN FERROELECTRIC LEAD GERMANATE CRYSTALS WITH NONSTOICHIOMETRY

Basing on dilatometric measurements along the principal directions x and z , we have obtained quantitative characteristics of thermal expansion in non-stoichiometric lead germanate crystals grown with a deficit of PbO, for a wide temperature region, including the ferroelectric phase transition (PT) point. A marked anisotropy of the corresponding parameters and an essential nonlinearity of the thermal expansion inside the paraelectric phase are found. Manifestations of the PT in the thermal expansion and the influence of structural defects on these properties are discussed and the electrostriction coefficients are evaluated.

Key words: ferroelectrics, thermal expansion, crystal, structural defects, electrostriction coefficients.

А.С. Кушнир¹, И.С. Горняк², Р.Я. Шопа³,
В.С. Дзюбанський¹, А.С. Ермаков⁴

¹Львовский национальный университет им. Ивана Франко, факультет электроники
79017, Львов, ул. ген. Тарнавского, 107

e-mail: o_s_kushnir@electronics.wups.lviv.ua

²Научно-технический и учебный центр низкотемпературных исследований,
Львовский национальный университет им. Ивана Франко, 79005, Львов, ул. Драгоманова, 50

³Львовский национальный университет им. Ивана Франко, физический факультет
79005, Львов, ул. Кирилла и Мефодия, 8

e-mail: kosmozoo@ukr.net

⁴Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара, физический факультет
49050, Днепропетровск, ул. Научная, 13

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТА СВИНЦА

На основании дилатометрических измерений для направлений кристаллофизических осей x и z получены количественные характеристики термического расширения нестехиометрических кристаллов германата свинца с недостатком PbO в широком диапазоне температур, включающем точку сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП). Найдено ярко выраженную анизотропию соответствующих параметров и существенную нелинейность поведения термического расширения в параэлектрической фазе. Обсуждены проявления ФП в термическом расширении, а также влияние структурных дефектов на него. Оценены коэффициенты электрострикции.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, термическое расширение, кристалл, структурные дефекты, коэффициенты электрострикции.