

05

Воздействие постоянного электрического поля на структурные параметры сегнетоэлектрических кристаллов $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

© *И.В. Мардасова, К.Г. Абдулвахидов, М.А. Буракова, М.Ф. Куприянов*

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону
E-mail: kam@rnd.runnet.ru

В окончательной редакции 10 июля 2002 г.

Рентгенодифрактометрическим методом изучено влияние постоянного электрического поля на процессы поляризации и структурные параметры сегнетоэлектрических кристаллов $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. Обнаружено, что под воздействием приложенного постоянного электрического поля происходит расщепление дифракционных профилей в области брэгговских максимумов и показано, что наиболее вероятной причиной этого эффекта может быть индуцирование новой фазы.

Многочисленными исследованиями кристаллов $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PSN) установлено, что их физические свойства сильно зависят от предьстории кристалла. Ранее наблюдаемые изменения свойств PSN в результате высокотемпературных отжигов кристаллов связывались с разными степенями порядка в размещении атомов Sc и Nb в позициях типа *B* перовскитовой структуры (например, [1–3]). Однако в [4,5] было показано, что изменения свойств кристаллов PSN более соответствуют изменениям их структуры на макроскопическом (в масштабе кристалла и доменов) и мезоскопическом (в масштабе кристаллических блоков) уровнях.

Известно также, что приложение постоянного электрического поля к сегнетоэлектрикам перовскитовой структуры приводит к перестройке доменной структуры [6], индуцированию новой фазы [7] и сильной пьезодеформации приповерхностного слоя [8–10].

Целью данной работы явилось изучение рентгенодифрактометрическим методом процессов переключения поляризации и изменений

структурных параметров монокристаллов $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ при воздействии постоянных электрических полей при комнатной температуре.

Кристаллы PSN были получены методом массовой кристаллизации из раствора в расплаве при температурах 1200–1117°C и имели форму прямоугольных параллелепипедов с линейными размерами от 10 μm до 2.5 mm с плоскостями огранки (100), (010) и (001).

Рентгendifрактометрические исследования проведены с помощью приспособления, устанавливаемого на рентгеновском дифрактометре HZG-4B и позволяющего подавать электрическое поле на кристалл и юстировать его в процессе съемки. Дифракционные профили рефлекса 400 изучены методом $\Theta-2\Theta$ с шагом сканирования 0.005 градусов. Погрешность измерения параметра решетки составляла $\pm 0.0001 \text{ \AA}$. Время счета в каждой точке профиля составляло 2 s. Управление дифрактометром и обработка дифракционных данных осуществлялись с помощью компьютера. При изучении процессов переключения поляризации основное внимание было сосредоточено на сравнительном анализе параметров дифракционных профилей, полученных под воздействием постоянного электрического поля. Электрическое поле прикладывалось вдоль кристаллографических направлений [100], [010] и [111].

Известно, что при нормальных условиях кристаллы PSN относятся к ромбоэдрической сингонии (пр. гр. $R3m$) с направлением спонтанной поляризации P_x по [111] перовскитовой ячейки ($P_x = P_y = P_z$).

Приложение постоянного электрического поля вдоль оси [100] монокристаллов PSN приводит к смещению в сторону малых углов брэгговского максимума дифракционного профиля узла 400, что соответствует увеличению параметра решетки (Δ). Как видно на рис. 1, с ростом напряженности поля (E) параметр решетки увеличивается немонотонно. В данном случае имеет место деформация, обусловленная электрострикцией. При этом симметричная форма дифракционного рефлекса сохраняется, а его полуширина (β) и интенсивность (I) также изменяются немонотонно в данном интервале изменения E . Аналогичные результаты были получены для всех пяти кристаллов, изученных нами. Как показали оптические исследования, в интервале полей 1–4 kV/cm формируются 71- и 180-градусные доменные структуры с плоскостями двойников (100) и (110) соответственно. При $E < 1 \text{ kV/cm}$ имеют место процессы, связанные с образованием 180-градусных доменов, которые при дальнейшем увеличении приложенного поля прорастают сквозь кристалл параллельно приложенному полю. Изменение направления

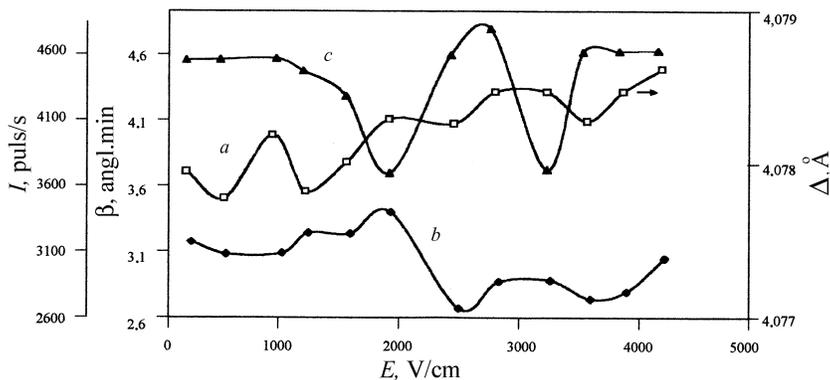


Рис. 1. Зависимости параметра решетки (*a*), интенсивности (*b*) и полуширины дифракционного профиля (*c*) узла 400 от напряженности поля, приложенного в направлении [100].

приложенного поля на противоположное не приводит к заметным изменениям, отличным от вышеописанных. Последующее травление кристалла PSN в ортофосфорной кислоте выявило, что не все участки кристалла имеют одинаковую доменную структуру. Следует отметить, что приведенный выше интервал полей и поведение структурных параметров не являются строго одинаковыми для разных кристаллов PSN: в зависимости от степени дефектности, однородности и температурного интервала кристаллизации значения этих параметров различаются.

Исследования изменений дифракционных профилей рефлекса 400 при приложении электрического поля как вдоль [010], так и вдоль [111] кристалла PSN показали, что эффекты приложения E по [010] и [111] слабо отличаются друг от друга, и поэтому мы ограничимся изложением результатов воздействия поля вдоль [010].

Для исследования был выбран другой кристалл PSN из той же ростовой партии и ранее не подвергшийся полевым воздействиям. На рис. 2, *a* для этого кристалла показан дифракционный профиль рефлекса 400 до подачи поля. После приложения поля и его увеличения до 1000 V/cm не происходит существенных изменений формы рефлекса и отсутствует его угловое смещение. При слабых полях поведение кристалла аналогично поведению обычных диэлектриков, имеющих

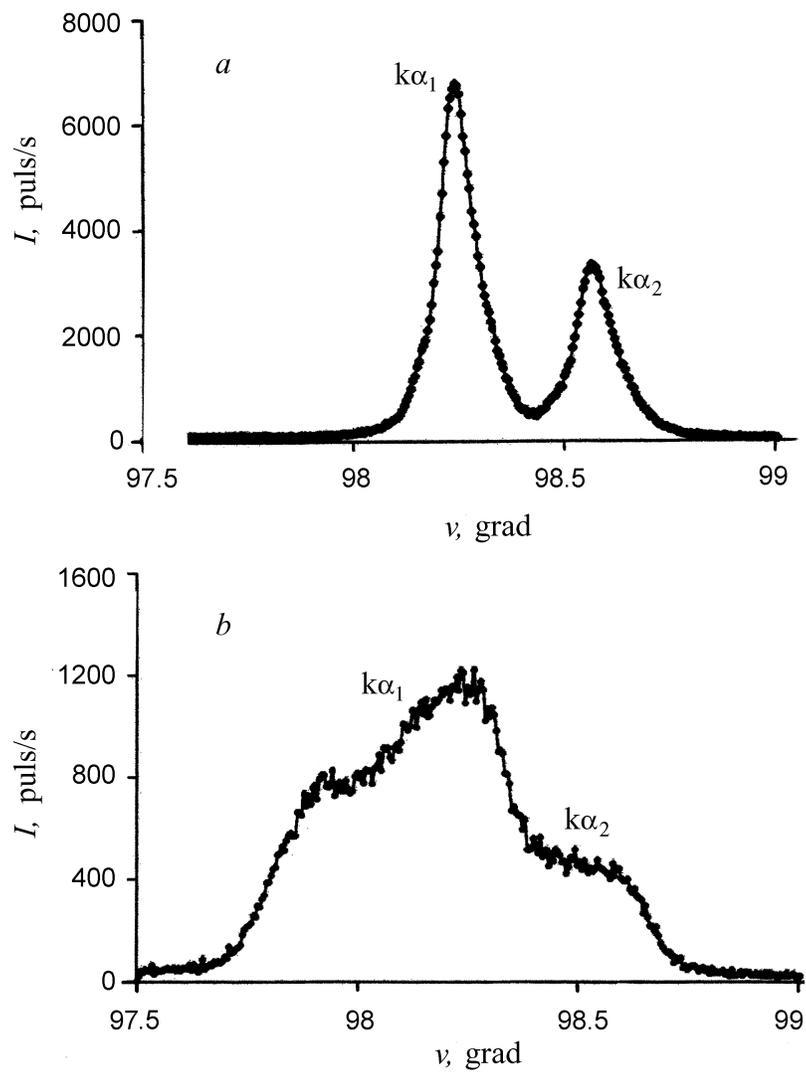


Рис. 2. Дифракционные профили узла 400 до (а) и после (б) воздействия постоянного электрического поля в направлении [010].

линейную зависимость поляризации от напряженности внешнего поля. Обычно при этих полях происходит зародышеобразование новых доменов.

В интервале полей 1000–5000 V/cm на дифракционных профилях рефлекса 400 со стороны больших углов брэгговских максимумов возникает аномалия, приводящая к асимметрии дифракционного профиля. В данном интервале зависимость P_s от E становится нелинейной и число вовлеченных в процесс переключения доменов с ростом поля увеличивается.

Начиная со значений полей 5000 V/cm, к отмеченным изменениям рефлекса 400 добавляются изменения и со стороны малых углов брэгговского максимума (рис. 2, *b*): появляется дополнительный максимум, отвечающий увеличенному параметру a решетки. Дальнейшее увеличение поля уже мало влияет на поляризацию, и основной вклад поле вносит в деформацию кристаллической решетки: в зависимости от ориентации составляющих векторов P_s (по полю или против него) в соседних 180-градусных доменах поле приводит к дальнейшей деформации этих доменов и соответственно к их растяжению и сжатию. Это одна из возможных причин расщепления дифракционного профиля 400 (рис. 2, *b*). Для исследованных нами кристаллов величина разориентации соседних 180-градусных доменов изменялась в зависимости от величины приложенного поля и для максимального значения поля составляла порядка 5 угловых минут.

Второй, и наиболее вероятной, причиной расщепления дифракционного профиля 400 может быть то, что выращенные кристаллы PSN были гетерофазными, с сосуществующими областями различных фаз с близкими значениями свободных энергий. В таких кристаллах индуцировать ту или иную фазу можно внешними воздействиями, например электрическим полем, температурой, давлением и т. д. Предварительные исследования фазового перехода как в электрических полях, так и без них свидетельствуют о наличии в кристаллах PSN, выращенных в приведенном выше температурном интервале, неоднородных областей-фаз. Для нескольких кристаллов даже без внешних воздействий при комнатной температуре по данным дифрактометрических измерений было обнаружено наличие двух фаз; наличие двух фаз однозначно предполагает также наличие параметров решетки, соответствующих каждой фазе и отличных друг от друга, о чем сообщалось нами ранее в [4].

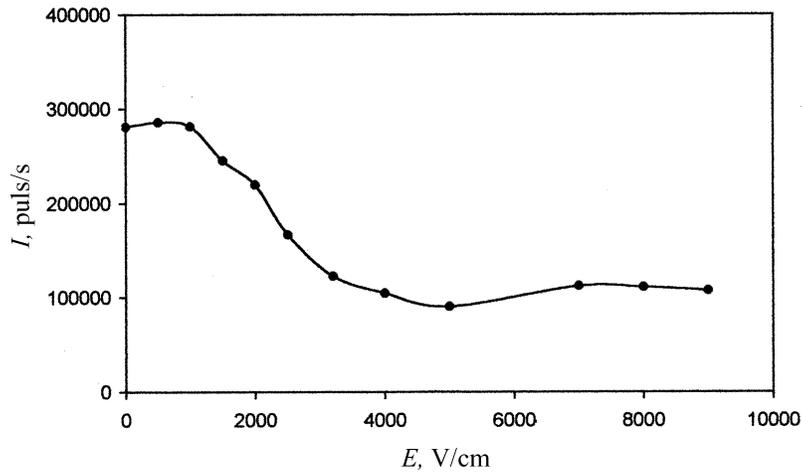


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности от напряженности поля для узла 400.

Зависимость интенсивности от приложенного поля, как видно из рис. 3, имеет экспоненциальный характер. Это обусловлено тем, что начиная с 1000 V/cm за счет бокового движения и прорастания мелких доменов происходит их укрупнение. При линейных размерах доменов, превосходящих $1-2 \mu\text{m}$, имеет место первичная экстинкция, за счет которой отражающая способность кристалла уменьшается и, согласно кинематической теории [11], определяется формулой

$$P = \frac{Q}{2\mu\rho} \frac{\text{th } 2t\sqrt{Q \text{ ctg } \Theta / \lambda(1 + \cos^2 2\Theta)}}{2t\sqrt{Q \text{ ctg } \Theta / \lambda(1 + \cos^2 \Theta)}},$$

где ρ — плотность кристалла, μ — коэффициент массового поглощения, t — толщина кристалла, Q — интегральная отражательная способность кристалла объемом 1 cm^3 .

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о наличии в кристаллах PSN неоднородных областей с соответствующими значениями свободной энергии, коэрцитивных полей и времен релаксации, а наблюдаемые скачкообразные изменения структурных параметров обусловлены неоднородностью поляризации

по объему кристалла. Однозначная трактовка экспериментальных результатов с позиции кристаллохимического порядка — беспорядка в размещении катионов в кислородных октаэдрах, без тщательного предварительного изучения реальной структуры этих кристаллов до внешнего воздействия, на наш взгляд, является не совсем верной.

И, наконец, отметим, что расщепление дифракционных профилей в области брэгговских максимумов не является приэлектродным и униполярным эффектом. Аналогичный эффект должен был наблюдаться и со стороны электродов. Возможно, в нашем случае происходит экранировка эффекта расщепления, причиной которого могут быть сильные электрические поля в приэлектродных областях.

Список литературы

- [1] *Stenger C.G.F., Burggraaf A.J.* // Phys. Stat. Sol. 1980. A61. P. 275–285.
- [2] *Stenger C.G.F., Burggraaf A.J.* // Phys. Stat. Sol. 1980. A61. P. 653–664.
- [3] *Боков А.А., Раевский И.П., Смотряков В.Г.* // ФТТ. 1983. Т. 25. В. 7. С. 2025–2028.
- [4] *Абдулвахидов К.Г., Куприянов М.Ф.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. В. 6. С. 1066–1071.
- [5] *Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Мясникова Т.П.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 489–494.
- [6] *Фесенко Е.Г.* Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М., 1972. 248.
- [7] *Фесенко О.Г.* Фазовые переходы в сверхсильных полях. Ростов-на-Дону, 1984. С. 169.
- [8] *Дудкевич В.П., Захарченко И.Н., Бондаренко В.С.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. В. 5. С. 1095–1097.
- [9] *Дудкевич В.П., Захарченко И.Н., Фесенко Е.Г.* // ФТТ. 1973. Т. 15. В. 9. С. 2766–2768.
- [10] *Дудкевич В.П., Захарченко И.Н., Васькин А.Н.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. В. 1. С. 82–86.
- [11] *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М., 1961. С. 604.