

05.2;05.3;12

## СПОСОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО УПРОЧНЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ ДО $2 \cdot 10^8$ В/м

© О.Е.Фесенко

Ранее [1] нами были разработаны методы исследования фазовых переходов в электрических полях до  $1.3 \cdot 10^8$  В/м. В частности, было показано, что фазовые переходы, индуцированные сильными электрическими полями в антисегнетоэлектриках  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbHfO}_3$ ,  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  и других, возможны только в тонких кристаллах, так как только они обладают высокой электрической прочностью [1,2]. Однако тонкие кристаллы большого размера трудно вырастить и еще труднее извлечь из застывшего после выращивания расплава. Более того, кристаллы многих соединений вообще не могут быть выращены в виде тонких пластин, так как единственно приемлемым методом их получения является выращивание на затравках. Трудность получения тонких кристаллов является главной причиной того, что исследования фазовых переходов в очень сильных электрических полях до сих пор весьма редки, несмотря на их высокую научную информативность.

В связи с вышесказанным методически важно показать, что толстый кристалл (который легко вырастить и извлечь из расплава, но в котором невозможно индуцировать фазовые переходы) после утоньшения в процессе химического травления приобретает электрическую прочность, достаточную для экспериментирования в сильном поле, и индуцирование фазовых переходов в нем становится возможным.

Поскольку имелись данные [3] о появлении неоднородных поверхностных слоев толщиной  $10^{-8}$  м на подвергавшихся травлению кристаллах, успех в достижении желаемого эффекта упрочнения не был очевиден в начале работы. Кроме того, до сих пор практиковалось травление сегнетоактивных кристаллов при нагревании их выше температуры перехода в параэлектрическую фазу во избежание избирательного вытравливания доменов и, как следствие этого, образования дефектов. Для вышперечисленных кристаллов подобрать подходящий полирующий травитель для травления в параэлектрической фазе не удастся из-за высоких величин температур фазовых переходов (выше  $230^\circ\text{C}$ ). В связи с этим частной целью работы было установить, возможно ли радикально повысить электрическую

прочность кристаллов, утоньшая их травлением в низкотемпературной фазе.

Объектом исследования послужили кристаллы  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbHfO}_3$  и  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , выращенные методом спонтанной кристаллизации. Для травления подбирались образцы толщиной около  $4 \cdot 10^{-5}$  м, электрическая прочность которых не превышала  $2.5 \cdot 10^7$  В/м.

В качестве травителей были опробованы соляная, серная, азотная, плавиковая и ортофосфорная (ОФ) кислоты и была выбрана последняя, так как только она оказывала одновременно и растворяющее, и полирующее действие. Интенсивное растворение  $\text{PbZrO}_3$  в концентрированной ОФ кислоте начинается при  $60^\circ \text{C}$ . Наблюдение процесса при помощи поляризационного микроскопа обнаружило прирастание к поверхности кристалла продуктов реакции (предположительно  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_4$ ), имеющих вид кристаллических друз. Чтобы исключить эту кристаллизацию, мы использовали 50%-й водный раствор ОФ кислоты, который непрерывно перемешивался, причем его количество превышало массу кристалла в 200–300 раз во избежание пересыщения травителя продуктами реакции.

Растворение грани, перпендикулярной ромбической оси  $C$ , происходило со скоростью от  $3 \cdot 10^{-9}$  до  $4 \cdot 10^{-9}$  м/с. Растворение поверхностей с альтернативной ориентацией [1] происходило в несколько раз медленнее. Травление продолжали до появления отверстий, затем процесс останавливали путем сильного разбавления реактива.

Толщина кристаллов определялась по оптической разности хода. Для кристаллов, протравленных до появления сквозных отверстий, толщина оказалась близкой к  $10^{-6}$  м. На развитые грани кристалла наносили проводящий клей  $\text{Fimofix}$  (ФРГ) либо водный раствор  $\text{LiCl}$  в виде капель диаметром от  $3 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  м, которые служили электродами для подачи постоянного электрического поля на кристалл.

Электрическая прочность образцов, утоньшенных до  $10^{-6}$  м, в постоянном поле достигала  $2 \cdot 10^8$  В/м, что означает ее восьмикратное увеличение в результате травления. Эта величина также превосходит максимальную электрическую прочность в  $1.3 \cdot 10^8$  В/м, измеренную ранее на образцах толщиной  $3 \cdot 10^{-6}$  м, не подвергавшихся травлению. С другой стороны, значение  $2 \cdot 10^8$  В/м примерно на 25% ниже в сравнении с рассчитанным путем экстраполяции эмпирической формулы электрической прочности, справедливой для нетравленных кристаллов  $\text{PbZrO}_3$  [2]:

$$E_{\text{пр}} = E_0 \cdot d^{-\alpha}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{пр}}$  — поле электрического пробоя в В/м,  $E_0 = 2706.4 \times 10^5$  В/м,  $d$  — толщина кристалла в диапазоне от  $3 \cdot 10^{-6}$

до  $8 \cdot 10^{-5}$  м,  $\alpha = -0.58$ . Отмеченное расхождение, вероятнее всего, объясняется образованием дефектных слоев в согласии с уже цитированной выше работой [3].

Испытания показали, что кристаллы, после утоньшения травлением стали вполне пригодными для исследования фазовых переходов в сильных электрических полях. Несмотря на наличие сквозных отверстий, каждый образец многократно использовался для индуцирования серий фазовых переходов, характерных для  $\text{PbZrO}_3$  в полях с амплитудой  $5 \cdot 10^7$  В/м. Кроме того, в этих кристаллах стало возможным исследование индуцированных фаз в полях до  $2 \cdot 10^8$  В/м, а также проведение поиска новых индуцированных фаз в расширенном диапазоне полей.

Аналогичные результаты получены при использовании вышеописанной методики для антисегнетоэлектрических составов  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  и кристаллов  $\text{PbHfO}_3$ . Это вселяет надежду на то, что при подборе подходящих химических реактивов утоньшение травлением позволит увеличить электрическую прочность и других сегнетоактивных кристаллов, что, в свою очередь, даст возможность распространить эксперимент на до сих пор закрытую для большинства сегнето- и антисегнетоэлектриков область исследований, а именно: установление диаграмм состояния в переменных температурах — электрическое поле в полях напряженностью порядка  $10^8$  В/м.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Международного научного фонда и правительства Российской Федерации (гранты № NRS000 и № NRS300).

### Список литературы

- [1] Фесенко О.Е. Фазовые переходы в сегнето- и антисегнетоэлектрических кристаллах в сверхсильных электрических полях. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1984. 144 с.
- [2] Фесенко О.Е., Колесова Р.В., Сундеев Ю.Г. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 4. С. 1152–1157.
- [3] Trolier-McKinstry S. // Abstracts of the Ninth Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF). USA. Pennsylvania, University Park, the Pennsylvania State University, 1994, Aug. 7–10. P. 50.

Поступило в Редакцию  
26 октября 1995 г.