

УДК 537.226.83

ИНДУЦИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В $(K_{1-x} : Li_x)TaO_3$

*И. Н. Гейфман, С. В. Свечников, И. А. Самойлова,
В. Ю. Хоруженко, Т. В. Сонько*

Изучен процесс переполяризации монокристалла $(K_{1-x} : Li_x)TaO_3$ при $x=0.038$ ($x_m=0.1$ — концентрация по шихте). Обнаружено образование доменной структуры при действии на кристалл электрического поля при $T < T_c$ (T_c — температура максимума диэлектрической проницаемости) или при охлаждении образца в электрическом поле. Рост электрического поля как прямого, так и противоположного направления устраняет доменную структуру. Эффект возникновения доменной структуры интерпретируется как индуцированный электрическим полем фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние с хорошо развитой доменной структурой.

В литературе продолжается дискуссия, связанная с обсуждением свойств монокристаллов $(K_{1-x} : Li_x)TaO_3$ при $x \leq 0.085$, когда они имеют структуру перовскита. Из-за ограниченной растворимости лития в $KTaO_3$ ($x=0.35 x_m$ [1], здесь x_m — содержание лития в шихте) не удается получить составы с $0.085 < x < 0.3$. При $x_m > 0.3$ литий полностью входит в состав кристалла, но при этом изменяется структура монокристалла. В интервале концентраций $0.3 < x < 0.7$ структура монокристаллов тетрагональная с параметрами элементарной ячейки $a=(12.565 \pm 0.007)$ и $c=(3.933 \pm \pm 0.005) \text{ \AA}$ [2]. Проводимое ниже обсуждение относится лишь к составам с $x < 0.085$.

Исследователи относят монокристалл $(K_{1-x} : Li_x)TaO_3$ при $x < 0.085$ к сегнетоэлектрикам или к полярным стеклам на основании различных экспериментов; таким образом, не решен вопрос о характере фазового перехода в этой системе. Такая ситуация связана с тем, что некоторые из проводившихся экспериментов имеют лишь косвенное отношение к вопросу об электрическом состоянии кристалла, не в полной мере используются сильные электрические поля для изучения физических свойств этого объекта.

Приведем примеры некоторых работ, в которых использовались электрические поля при исследовании танталата калия с литием. Возрастание диэлектрической проницаемости в высокотемпературной (параэлектрической) фазе под влиянием электрических полей побудило авторов [3] отнести монокристалл $(K_{1-x} : Li_x)TaO_3$ к сегнетоэлектрикам, так как это возрастание связывалось с индуцированным фазовым переходом в сегнетоэлектрическую фазу из параэлектрической. Однако в [4] аналогичное возрастание диэлектрической проницаемости обнаружили и в низкотемпературной фазе. Это поставило под сомнение отнесение системы $(K_{1-x} : Li_x)TaO_3$ к сегнетоэлектрикам. В [5] приведены петли диэлектрического гистерезиса (максимальное электрическое поле составляло лишь 1.3 кВ/см). Такие петли гистерезиса в малых полях наблюдались и в наших экспериментах, однако величина поляризации была несколько меньшей, чем величина поляризации, указанная в [6] (в [5] величина поляризации не приведена). Эти эксперименты проведены вблизи точки фазового перехода $T=T_c-11.5 \text{ К}$ (T_c — температура фазового перехода), при этом наблюда-

ются симметричные петли диэлектрического гистерезиса [5, 6]. При удалении от точки фазового перехода имеются некоторые особенности в процессах переполаризации монокристалла $(K_{1-r} : Li_r)TaO_3$, впервые обнаруженные в [4]. В этой работе методом ЭПР при $T=77$ К ($T_c=117.5$ К) на монокристалле $(K_{0.962} : Li_{0.038})TaO_3$ ($x_m=0.1$) зарегистрирован скачок поляризации при достижении критического поля $E_{cr}=10$ кВ/см. Для изменения направления поляризации необходимо было приложить значительно большее электрическое поле. Зависимость $P(E)$ представляет разворачивающуюся петлю гистерезиса (рис. 1) [7]. Конечно, при определенных условиях эксперимента и в случае $T_c-T=40$ К возможно было получить симметричные петли гистерезиса. Этими условиями являются $E_{х.к.} < E_{кр}$ или, наоборот, $E_{х.к.} \gg E_{кр}$ ($E_{х.к.}$ — наибольшая напряженность электрического поля в первом цикле переполаризации) [7].

Настоящая работа посвящена выяснению особенностей зависимости $P(E)$ (рис. 1) путем визуального изучения изменений, происходящих в кристаллах под воздействием переполаризующих электрических полей.

Исследования проводились на установке, разработанной в Институте полупроводников АН УССР. Исследуемый образец помещался в криостат и устанавливался перед объективом микроскопа «Биолам». Образец освещался белым светом, и изображение, сформированное объективом микроскопа и окуляром, поступало на объектив передающей телевизионной камеры. Последняя формировала изображение на экране телевизионного монитора, с которого производилось наблюдение и фотографирование. При исследовании в скрещенных поляроидах использовался микроскоп МИН-9. Температура образца контролировалась медь-константановой термопарой.

Эксперименты проводились на монокристалле $(K_{0.962} : Li_{0.038})TaO_3$ ($x_m=0.1$). Температура фазового перехода составляла $T=115$ К. Эта температура существенно отличается от температуры фазового перехода, приведенной в [1]. Авторы последней работы обратили внимание на то, что на кривую зависимости $T_c(x)$ из [1] хорошо укладываются точки других авторов [8, 9], которые приводят, вероятно, к концентрации лития в шихте. На эту зависимость хорошо укладываются и наши точки при приведенной выше и меньших концентрациях, если считать, что $x=x_m$. Это расхождение с работой [1] осталось невыясненным.

Максимальная концентрация, приведенная на рис. 2 из [1], составляет $x=0.08$ и должна соответствовать $x_m=0.24$ — предельному содержанию лития при структуре перовскита. Температура фазового перехода при этой концентрации $T=97$ К, она тоже должна быть предельной. Однако даже при меньшей концентрации Li $x_m=0.15$ зарегистрирована температура перехода $T_c=120$ К [5] и, естественно, может быть получена более высокая температура T_c при увеличении концентрации до $x_m=0.24$. В этой ситуации для сопоставления результатов различных работ можно использовать температуры фазовых переходов.

Рассмотрим, какие изменения наблюдаются в изображении образцов, на которых зафиксирована разворачивающаяся петля гистерезиса (размеры образца $6 \times 4 \times 0.05$ мм) при изменении температуры и электрического поля. Охлаждение при наблюдении в скрещенных поляроидах не изменяет картины в интервале $T=115-300$ К, но приводит к образованию другой картины при $T < 115$ К. В этом случае образец разбивается на темные и

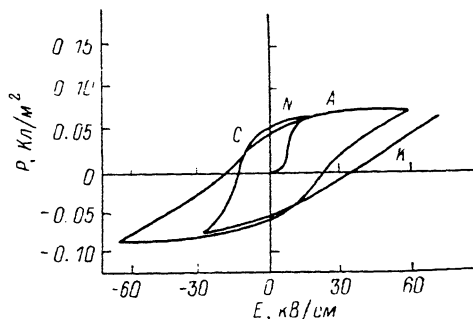


Рис. 1. Разворачивающаяся петля гистерезиса в $(K_{0.962} : Li_{0.038})TaO_3$ при $T=77$ К. Содержание лития в шихте составляло $x_m=0.1$. $\nu=0.1$ Гц.

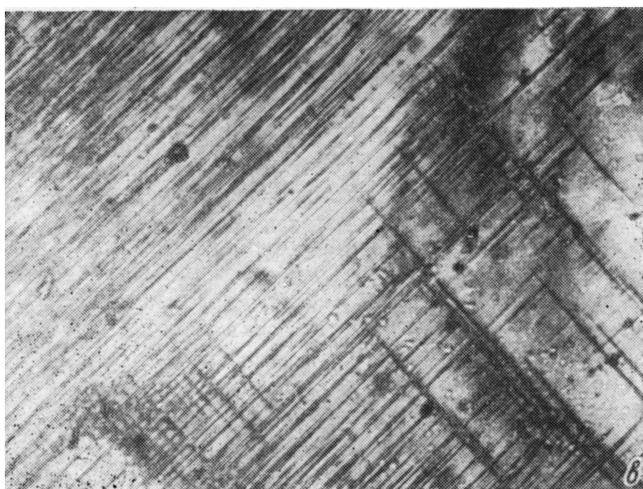
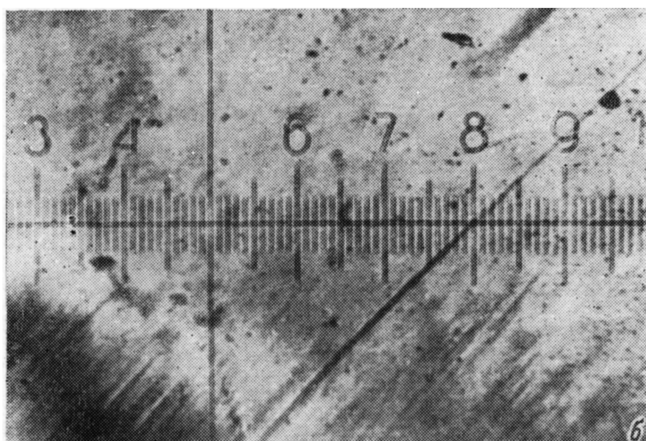
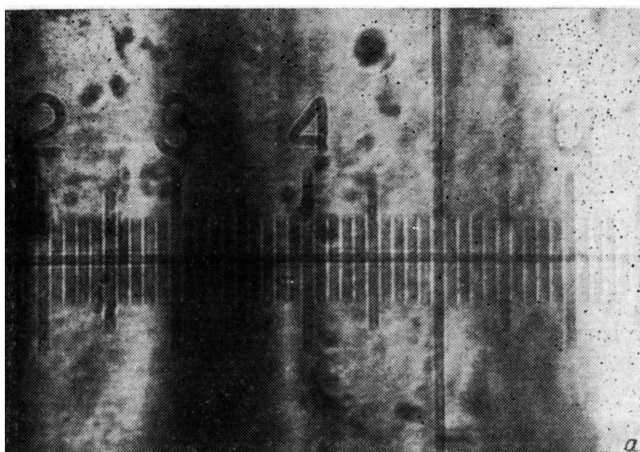


Рис. 2. Доменная структура.

Приведены изображения до действия на кристалл электрического поля (а) и после одного (б) и двух (в) циклов переполаризации.

светлые области (размером $\sim 0.3 \times 0.6$ мм), не имеющие четких границ (рис. 2, а; увеличение $k=100$). Это согласуется с результатами работы [10], где наличие таких участков отнесли к областям однородной поляризации и посчитали, что такая область образует однодоменную часть кристалла. Поворот образца вокруг оси, совпадающей с кристаллографическим направлением [010] (в этом направлении распространялся свет), до совпадения кристаллографических направлений [100] или [001] с осью поляроида приводит к погасанию светлых областей. Поэтому последующие эксперименты с $E \neq 0$ проводились при ориентации минимального погасания, а условия погасания сохранялись при всех наблюдавшихся намп изменениях под влиянием электрического поля (при условии, что $T < T_c$).

Пусть направление внешнего электрического поля перпендикулярно направлению распространения света. При $E < E_{кр}$ наблюдаемая картина не изменяется. Это согласуется с результатами измерений ЭПР [4], где не изменялся спектр ЭПР Mn^{2+} при $E < E_{кр}$. При $E \gtrsim E_{кр}$ весь кристалл просветляется (точка А на рис. 1). Произошел «скачок» поляризации. В этом случае также происходит полное погасание при совпадении кристаллографических направлений [100] или [001] с осями поляроидов. При устранении электрического поля (точка В на рис. 1) появляются узкие полосы, совпадающие с направлениями [101] и $[\bar{1}0\bar{1}]$, длиной 0.1—1 и шириной ~ 0.001 мм. В некоторых случаях такие полосы возникают лишь в электрическом поле противоположного первоначальному направления (рис. 2, б).

Вероятно, эти полосы связаны с разбиением заполяризованных областей на домены (например, являются доменными стенками). Увеличение напряженности электрического поля (точка С на рис. 1) сопровождается исчезновением полос и просветлением кристалла. При увеличении числа циклов переполяризации в соответствии с рис. 1 возрастает и число полос (рис. 2, в), кристалл покрывается густой сеткой (точка К на рис. 1).

Если направление электрического поля совпадает с направлением распространения света (прозрачные электроды напылены на большие плоскости тонкого кристалла), то при $E > E_{кр}$ наблюдается погасание (в отличие от описанного выше). Увеличение же числа циклов переполяризации сопровождается возрастанием напряженности электрического поля, при котором происходит погасание, согласуясь с разворачивающейся петлей гистерезиса. Однако узкие полосы в этом случае не возникали. Картину же, соответствующую рис. 2, в, можно скорее интерпретировать как состоящую из широких полос (~ 0.1 мм). Сопоставление рис. 1 с описанными здесь результатами свидетельствует о следующем.

Рост коэрцитивного поля с ростом числа циклов переполяризации связан с образованием доменной структуры, причем эффективность образования такой структуры зависит от величины максимальной напряженности электрического поля предшествующего цикла переполяризации. Теперь понятен результат работы [2], где симметричная петля гистерезиса наблюдалась при $E_{макс} \gg E_{кр}$. После воздействия столь большого поля образовалась густая сетка доменов. При $E < E_{кр}$ изменяется лишь поляризация областей (рис. 1) и петля снова оказывается симметричной.

Без приложения электрического поля обычно домены не видны. При многократном воздействии на кристалл электрическим полем в нем может возникать доменная структура, которая проявляется при его охлаждении до $T < T_c$ даже без электрического поля (такой кристалл трудно переполяризовывается).

Мы полагаем, что при первом приложении электрического поля (кривая ОА на рис. 1), когда наблюдается скачок поляризации, осуществляется фазовый переход из состояния с мелкодоменной структурой (например, полярного стекла) в состояние, доменная структура которого четко проявляется.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Van der Klink J. J., Rytz D., Borsa F., Höchli U. T.* Phys. Rev. B, 1983, vol. 27, N 1, p. 89—101.
- [2] *Гейфман И. Н., Сытиков А. А., Круликовский Б. К.* Деп. ВИНТИ ред. журн. «Металлофизика», 09.10.1985, № 7132-В.
- [3] *Yacoby Y., Agranat A., Chana I.* Sol. St. Commun., 1983, vol. 45, N 8, p. 757—761.
- [4] *Гейфман И. Н., Сытиков А. А., Коломыцев В. И., Круликовский Б. К.* ЖЭТФ, 1981, т. 80, № 6, с. 2317—2323.
- [5] *Надолинская Е. Г., Смоленский Г. А., Сырников П. П.* и др. ФТТ, 1986, т. 23, № 8, с. 2281—2284.
- [6] *Надолинская Е. Г., Смоленский Г. А., Шильников А. В., Юшин Н. К.* ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3315—3318.
- [7] *Гейфман И. Н.* Тез. докл. XI Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Черновцы, 1987.
- [8] *Yacoby Y.* Zs. Phys. B, 1981, vol. 41, p. 269—275.
- [9] *Prater R. I., Chase L. L., Boatner L. A.* Phys. Rev. B, 1981, vol. 23, p. 5904—5915.
- [10] *Courtens E. J.* Phys., 1981, vol. C14, N 2, p. 137—141.

Институт полупроводников
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
4 марта 1987 г.
В окончательной редакции
18 апреля 1988 г.