

Индукцированные фазовые переходы в кристаллах NaNbO_3 при варьировании направления внешнего электрического поля

© А.В. Улинжеев*, А.В. Лейдерман**, В.Г. Смотрakov, В.Ю. Тополов, О.Е. Фесенко

Научно-исследовательский институт физики при Ростовском-на-Дону государственном университете, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Калмыцкий государственный университет, 358000 Элиста, Россия

** Physics Department, University of Puerto Rico at Mayaguez, PR 00680, USA

(Поступила в Редакцию 17 декабря 1996 г.)

На примере NaNbO_3 впервые изучено анизотропное поведение величины электростатического поля, характеризующего фазовый переход из антисегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние. Анализируются структурные изменения, происходящие в кристалле при варьировании направления внешнего электростатического поля, и устанавливаются фазовые диаграммы типа модуль электростатического поля–направление.

Для того чтобы исчерпывающе охарактеризовать величину электростатического поля, индуцирующего фазовый переход в кристалле, как функцию направления приложения поля, необходимо провести измерения по совокупности кристаллографически неэквивалентных направлений соответствующей точечной симметрии кристалла [1]. Если ограничить задачу измерениями по всем таким направлениям, отстоящим одно от другого, например, на угол 5° , то легко подсчитать, что для кристалла, имеющего точечную симметрию mmm , нужно провести 323 измерения на таком же количестве различных образцов. Действительно, чтобы приложить поле по заданному направлению, необходимо подготовить образец в виде тонкой пластины, развитые грани которой перпендикулярны этому направлению. При упрощенном подходе допустимо использовать электроды специальной конфигурации. В связи с трудоемкостью этой задачи до сих пор при исследованиях фазовых диаграмм ограничивались выбором одного или двух удобных для приложения поля направлений (обычно перпендикулярных естественным граням кристалла). Вопрос же о том, как зависит величина поля, индуцирующего фазовый переход, от направления его приложения, оставался пока без ответа.

Настоящая работа направлена на решение этого и сопутствующих вопросов, возникающих при исследовании индуцированных полем фазовых переходов.

1. Образцы и методика эксперимента

В качестве предмета исследования мы избрали индуцированный электрическим полем фазовый переход $Pbta \rightarrow P2_1ta$, обнаруженный в антисегнетоэлектрических кристаллах NaNbO_3 в [2] и позднее изучавшийся нами [3–5]. Кристаллы NaNbO_3 были выращены из системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaF}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$ по методике, описанной в [6]. Для подачи электрического поля нами применены планарные электроды, схематически показанные на

рис. 1. Для их нанесения кристалл оборачивался полосой фольги шириной $90 \mu\text{m}$ и испарением графита в вакууме наносился проводящий слой на всю свободную от фольги поверхность. Полученная конструкция электродов позволяет создавать поле которое в центре межэлектродной щели направлено вдоль ее ширины. Ориентируя щель под различными углами к кристаллографическим осям, можно исследовать величину поля в центре щели, при котором происходит фазовый переход, как функцию его направления. Хотя поле, создаваемое при помощи таких электродов, неоднородно, они широко используются в физическом эксперименте [7]. Поле в центре щели вычисляется по формуле $|\mathbf{E}_g| = \kappa U/h$, где U — напряжение между парами электродов, h — ширина щели, а κ — коэффициент, зависящий от геометрии конденсатора [8]. Для образца с размерами, указанными на рис. 1, вычисления по методу [8] дали значения для κ от 0.4 до 0.5. Для экспериментов было отобрано около 50 пластинчатых кристаллов двух естественных ориентаций. Первая серия образцов была подготовлена так, чтобы при приложении напряжения к каждому из них вектор поля \mathbf{E}_g в центре щели лежал в плоскости (100) ромбической ячейки; его направление задавалось углом φ , составляемым с осью A ромбической ячейки фазы $Pbta$ (рис. 1). Во второй серии образцов вектор \mathbf{E}_g при измерениях лежал в плоскости (110) ромбической ячейки; направление \mathbf{E}_g задавалось углом ϑ между \mathbf{E}_g и осью C (для удобства изложения по оси абсцисс на рис. 2 отложен угол $\vartheta_1 = (90^\circ - \vartheta)$).

Перед проведением исследований образцы помещались в силиконовое масло для предотвращения электрического пробоя по воздуху. Индуцированные фазовые переходы фиксировались оптически при помощи поляризационного микроскопа. Кристаллические фазы и ориентационные состояния идентифицировались по величине двупреломления, типу оптического погасания, коноскопическим фигурам и форме доменных и двойниковых границ. Все исследования проводились при комнатной температуре. Погрешность измерений не превышала 1%.

2. Результаты и обсуждение

При рассмотрении результатов, представленных на рис. 1 и 2 в виде двух сечений фазовой $|E_g|$, $(\varphi, \psi, \vartheta)$ -диаграммы, первое, на что обращается внимание, — это общая тенденция к увеличению напряжения, необходимого для индуцирования фазы $P2_1ma$ при отклонении направления E_g от оси антиполяризации A (вдоль этой оси направлены результирующие смещения ниобия, которые считаются ответственными за антисегнетоэлектрические свойства [1,5]). Вторая особенность — это немонотонность изменения величины E_g , соответствующей фазовому переходу как функция углов φ и ϑ_1 . И наконец, третье — это существование граничных углов φ_{lim} и ϑ_{1lim} , при которых изменяется характер фазового перехода.

В интервале углов $0 < \varphi < 57^\circ$ индуцированная фаза $P2_1ma$ в большей части межэлектродного пространства монодоменна. Полидоменные области наблюдаются лишь вблизи края щели, где, очевидно, пространственная неоднородность поля максимальна. Границы между фазами плоские, параллельные (010)-ромбической ячейке. При уменьшении напряжения кристалл в межэлектродном пространстве разбивается на две фазы: $Pbma$ и $P2_1ma$, причем двухфазное состояние сохраняется и при

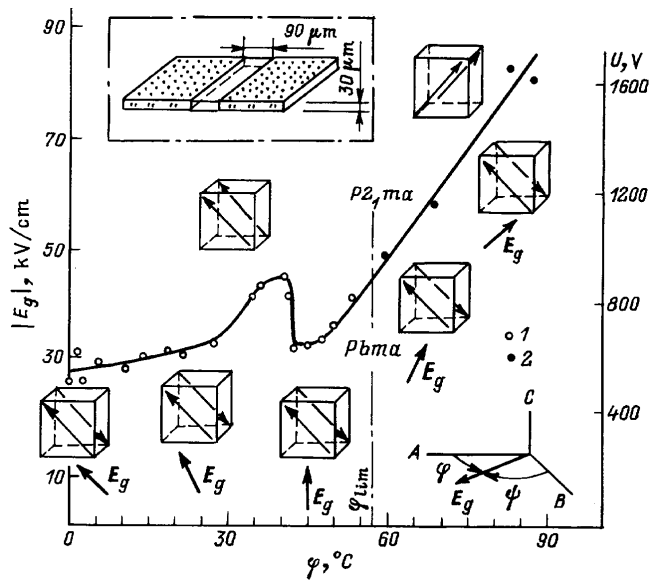


Рис. 1. Фазовая $|E_g|$, $(\varphi, 90^\circ - \varphi, 0^\circ)$ -диаграмма кристалла NaNbO_3 при 20°C и схема образца с планарными электродами. На полях диаграммы показана ориентация вектора E_g по отношению к осям A , B и C ромбической ячейки и по отношению к псевдокубической ячейке фазы $Pbma$, а также указаны пространственные группы симметрии фаз. Результирующие смещения ионов ниобия схематически показаны стрелками, направленными вдоль диагоналей граней псевдокубической перовскитовой ячейки. На оси ординат кроме значений $|E_g|$ даны значения напряжения между электродами на щели U . 1, 2 — точки фазовых переходов, происходящих без реориентации осей элементарной ячейки в фазе $Pbma$ и с реориентацией соответственно.

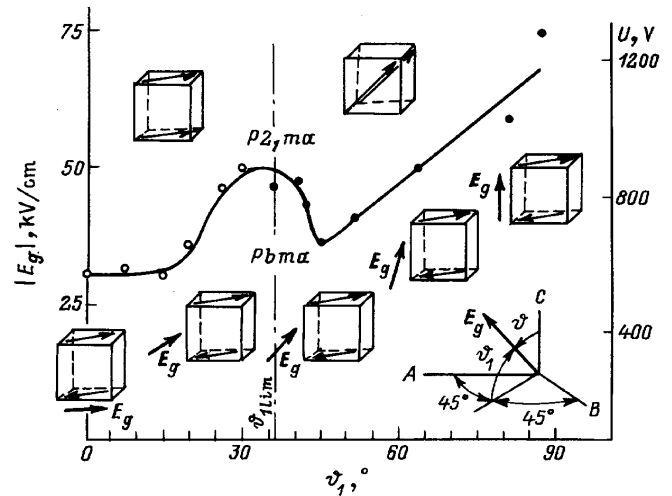


Рис. 2. Фазовая $|E_g|$, $\{\arccos(\cos 45^\circ \cos \vartheta_1), \arccos(\cos 45^\circ \cos \vartheta_1), \vartheta_1\}$ -диаграмма кристалла NaNbO_3 при 20°C . Обозначения те же, что и на рис. 1.

$U = 0$; фаза $P2_1ma$ существует в отсутствие напряжения как метастабильная. Под действием небольшого напряжения противоположного знака фаза $Pbma$ восстанавливается, принимая первоначальную ориентацию во всем межэлектродном пространстве. Следовательно, при $\varphi < 57^\circ$ фазовый переход термодинамически необратим.

При $57 < \varphi < 90^\circ$ индуцированный фазовый переход происходит в две стадии: реориентация кристаллической решетки в фазе $Pbma$, в результате которой оси A и B меняются местами, и последующий фазовый переход $Pbma \rightarrow P2_1ma$, причем напряжение, при котором происходит реориентация, близко к напряжению, индуцирующему фазовый переход. Раздельно эти два процесса наблюдать не удастся: кристалл в момент перехода находится в гетерофазном состоянии (две различные ориентации фазы $Pbma$ и однодоменное состояние фазы $P2_1ma$). Поэтому рассматриваемая зависимость при $\varphi > 57^\circ$ на рис. 1 характеризует два процесса: реориентацию осей и фазовый переход. После завершения цикла прямой фазовый переход—обратный первоначальная ориентация осей в фазе $Pbma$ не восстанавливается.

Для второй серии образцов (рис. 2) граничный угол ϑ_{1lim} составлял 36° . При $0 < \vartheta_1 < 36^\circ$ фазовый переход $Pbma \rightarrow P2_1ma$ происходит путем образования зародышей, причем фаза $Pbma$ в момент перехода разбивается на 90° двойники, которые превращаются в 90° сегнетоэлектрические домены в фазе $P2_1ma$. Указанные домены вновь превращаются в двойники при обратном переходе $P2_1ma \rightarrow Pbma$ (наблюдается тождество геометрической формы ориентационных состояний двух фаз). В интервале углов $36 < \vartheta_1 < 90^\circ$ фазовому переходу предшествует реориентация кристаллической решетки фазы $Pbma$, в результате которой ось A приближается к направлению E_g . Так же как и в образцах первой серии, реориентация и фазовый переход происходят по-

следовательно во времени при одной и той же величине межэлектродного напряжения.

Рассмотренные структурные превращения можно разделить на группы в зависимости от величин углов φ и ϑ_1 . Фазовые переходы при $\varphi < 57^\circ$ и $\vartheta_1 < 36^\circ$ подобны в том отношении, что направления антиполяризации фазы $Pbma$ и поляризации фазы $P2_1ma$ практически совпадают. Это самый простой тип фазового перехода из антисегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние. В модели Киттеля [9] он трактуется как переброс ионов, смещенных против поля, в положение, смещенное по полю.

Из результатов настоящей работы и данных [5] следует, что при $\varphi < 57^\circ$ и $\vartheta_1 < 36^\circ$ при фазовых переходах в смещении участвуют только те ионы ниобия, которые в фазе $Pbma$ были смещены антипараллельно полю (они составляют ровно половину от общего числа ионов ниобия). Фазовые переходы при этих значениях углов термодинамически необратимы, но характеризуются восстановлением первоначальной ориентации кристаллической решетки в фазе $Pbma$ в конце цикла $Pbma \rightarrow P2_1ma \rightarrow Pbma$.

Переходы при углах, превышающих граничные ($\varphi > 57^\circ$ и $\vartheta_1 > 36^\circ$), подобны в том отношении, что при этих углах при фазовом переходе смещаются все ионы ниобия. При $\varphi > 57^\circ$ происходит поворот оси результирующих смещений ниобия на 90° , а при $\vartheta_1 > 36^\circ$ — на 60° . Указанные 60 и 90° — это углы между осью антиполяризации и осью исходной и индуцированной фаз. При вышеуказанных значениях углов метастабильных состояний не наблюдается, исходная ориентация кристаллической решетки после завершения цикла $Pbma \rightarrow P2_1ma \rightarrow Pbma$ не восстанавливается. Первый по величине абсолютный максимум значения поля перехода наблюдается при $\mathbf{E}_g \parallel B$, второй — при $\mathbf{E}_g \parallel C$. И в первом, и во втором случае \mathbf{E}_g ортогонально результирующим смещениям ниобия. Абсолютный минимум наблюдается при совпадении направления \mathbf{E}_g с направлением результирующих смещений ионов ниобия: $\mathbf{E}_g \parallel A$. Естественно предположить, что относительные экстремумы, наблюдаемые вблизи граничных углов φ_{lim} и ϑ_{1lim} , связаны со сменой характера фазового перехода. Представленная картина индуцированных фазовых переходов качественно полностью согласуется с модельными представлениями, развитыми в [9].

Что касается смены характера фазового перехода, то ниже следующие соображения отчасти проясняют это явление. Реориентация осей ромбической ячейки в фазе $Pbma$ непосредственно перед переходом при $\vartheta_1 = 90^\circ$ происходит из начального положения $C \perp \mathbf{E}_g$ в конечное положение $C \parallel \mathbf{E}_g$. Поскольку диэлектрическая проницаемость в направлении оси C выше, чем в перпендикулярном направлении, реориентация не может быть объяснена энергетическими соображениями, учитывающими только диэлектрическую анизотропию. Однако если учесть, что реориентация и фазовый переход происходят

при одном и том же значении напряженности электрического поля \mathbf{E}_g и оба процесса происходят последовательно, то можно предположить наличие значительных флуктуаций диэлектрической поляризации в фазе $Pbma$ в полях, близких к критическому.

При флуктуациях дипольного момента амплитудой около $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ механическое напряжение, индуцируемое флуктуирующей областью, вычисляемое из разности объемных плотностей энергии электрического поля с обеих сторон границы раздела, составит $\sigma_0 = 100 \text{ N}/\text{cm}^2$. Данную величину интересно сравнить с оцениваемой далее на основе представлений [10]. Вследствие электроупругого взаимодействия областей флуктуации дипольного момента \mathbf{P} с окружающим кристаллом-матрицей возникают индуцированные деформации

$$\xi_{jk}^i = S_{jkpr} \xi_{pr}^s - \varepsilon_{jk} \xi_{jk}^s, \quad (1)$$

где S_{jkpr} — факторы формы этих областей, зависящие от их геометрии и упругих свойств кристалла-матрицы [11], $\xi_{pr}^s = Q_{prtu} P_t P_u$ — спонтанные деформации, обусловленные компонентами \mathbf{P} , ε_{jk} — символ Кронекера, Q_{prtu} — электрострикционные коэффициенты. Соответствующие механические напряжения определяются на основе (1) как

$$\sigma_{lm} = C_{lmjk} \xi_{jk}^i \sim P^2, \quad (2)$$

где C_{lmjk} — модули упругости в области флуктуаций новой фазы (в нашем случае индуцированной фазы $P2_1ma$). Ввиду отсутствия в литературе экспериментальных данных по модулям упругости кристалла NaNbO_3 в области фазового перехода $Pbma \rightarrow P2_1ma$ использовались аналогичные значения, известные для других перовскитовых кристаллов [12]. Если аппроксимировать области флуктуаций сильно вытянутыми сферами с ориентацией \mathbf{P} вдоль большой полуоси (длины полуосей $a_{\parallel} \gg a_{\perp}$), то можно установить следующее. Возникающие растягивающие механические напряжения $\sigma_{lm} > 0$ из (2) по модулю оказываются значительно меньше сжимающих и равны $\sigma_{lm} \approx (3 \dots 7) \cdot 10^2 \text{ N}/\text{cm}^2$. По порядку величины σ_{lm} совпадают с приведенной выше оценкой σ_0 и с экспериментальными значениями внешнего механического напряжения, реориентирующего антисегнетоэлектрический кристалл со структурой типа перовскита [13].

Один из авторов (А.В.Л.) выражает благодарность Национальной администрации по авиации и исследованию космического пространства (США) за поддержку через гранты MAGW/4078 (Program NASA-IRA) и NCC8/37 (Program NASA-OMU).

Список литературы

- [1] О.Е. Фесенко. Фазовые переходы в сегнето- и антисегнетоэлектрических кристаллах в сверхсильных электрических полях. Изд-во Рост. ун-та, Росток н/Д (1984). С. 28.
- [2] L.E. Cross, B.I. Nicholson. Phil. Mag. **46**, 376, 456 (1955).

- [3] О.А. Желнова, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотраков. ФТТ **28**, 1, 267 (1985).
- [4] A.V. Ulinzhayev, O.E. Fesenko, V.G. Smotrakov. *Ferroelectrics Lett.* **12**, 17 (1990).
- [5] V.A. Shuvaeva, M.Yu. Antipin, S.V. Lindeman, O.E. Fesenko, V.G. Smotrakov, Yu.T. Struchkov. *Ferroelectrics* **141**, 307 (1993).
- [6] О.А. Желнова, В.Г. Смотраков, И.П. Раевский, Е.Г. Фесенко. *Кристаллография* **28**, 5, 1052 (1983).
- [7] М. Кордона. *Модуляционная спектроскопия*. Мир, М. (1972).
- [8] S. Oberlander, W.E. Wilhelm. *Phys. Stat. Sol.* **12**, 2, 569 (1965).
- [9] C. Kittel. *Phys. Rev.* **82**, 729 (1951).
- [10] А.В. Турик, В.Ю. Тополов, А.И. Чернобабов. Тр. Всесоюз. конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов" (Александров, 17–22 сент. 1990). Благовещенск (1990). Ч. 2. С. 13.
- [11] T. Mura. *Micromechanics of Defects in Solids*. Martins Nyhoff Publications. Dordrecht (1987).
- [12] Landolt-Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. Jr. III*. Springer Verlag, Berlin etc. (1984). Bd 18. 559 s.; Springer Verlag, Berlin etc. (1990). Bd 28. 833 s.
- [13] O.E. Fesenko, V.G. Smotrakov. *Ferroelectrics* **12**, 1–4, 211 (1976).