

Рентгеноструктурные и оптические исследования монокристаллов $\text{PbZrO}_{0.958}\text{Ti}_{0.042}\text{O}_3$ в электрических полях до $4 \cdot 10^7 \text{ V/m}$

© А.В. Лейдерман, И.Н. Леонтьев*, В.Ю. Тополов*, О.Е. Фесенко**

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

* Ростовский-на-Дону государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

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

(Поступила в Редакцию 17 июля 1997 г.)

Полевые зависимости параметра a ромбоэдрической ячейки и двупреломления кристалла цирконата-титаната свинца с содержанием Ti, равным 4.2 mol.%, линейны в диапазоне от 0 до 400 kV/cm. Линейное и объемное расширение кристалла в поле 400 kV/cm близки к 0.25 и 0.7% соответственно. Коэффициент продольного пьезоэффекта f_{33} , рассчитанный по данным рентгеноструктурного анализа, обнаруживает сильную нелинейность: он монотонно увеличивается в 7–8 раз при росте электрического поля от 0 до 200 kV/cm и достигает насыщения в более сильных полях.

К настоящему моменту достигнут значительный прогресс в структурных исследованиях фазовых переходов, происходящих под действием сильного электростатического поля [1–5]. Характеризуя цитируемые работы, следует отметить, что их цель состояла в исследовании радикальных структурных изменений, протекающих в полях $E \sim 2 \cdot 10^7 \text{ V/m}$. При этом изменения структурных параметров под действием поля в области устойчивости исследуемой кристаллической фазы не обнаруживалось. Возможными причинами этого могли быть недостаточно высокие значения прикладываемого электрического поля, а также изгиб образцов под действием поля, снижающий точность измерений.

Задавшись целью исследовать полевую зависимость параметров кристаллической решетки, авторы выбрали в качестве объекта исследования ромбоэдрический состав цирконата-титаната свинца (ЦТС) $\text{PbZr}_{0.958}\text{Ti}_{0.042}\text{O}_3$, имеющий широкую область устойчивости фазы $R3c$ на E – T -плоскости [6]. Кристаллы выращивались по методу, описанному ранее [7].

Для исследований отбирались кристаллы толщиной не более 25 μm . В качестве одного из электродов на развитую грань образца распылением в вакууме наносилась полупрозрачная графитовая пленка. Для создания второго электрода кристалл приклеивался второй развитой гранью к стеклу, покрытому проводящим прозрачным слоем SnO_2 и слоем клея толщиной в несколько микрон. Последняя процедура сводила к минимуму случайные изгибы кристалла при измерениях.

Параметры ячейки измерялись при помощи дифрактометра ДРОН-2.0, использовалось излучение $\text{CuK}\alpha_1$, $\text{K}\alpha_2$. Уточнение положения дифракционных максимумов осуществлялось отдельно по 2θ и φ по методике, предложенной в [8]. Оптическая разность хода определялась при помощи компенсатора Эрингауза (Карл Цейс Йена), а также с использованием таблицы интерференционной окраски [9,10]. Исследованные образцы обнаружи-

вали симметричный тип оптического погасания во всем интервале электрических полей, что свидетельствует в пользу ромбоэдрического типа искажения перовскитовой ячейки. Полевая зависимость двупреломления в плоскости, перпендикулярной направлению действия поля \mathbf{E} (плоскость (001) перовскитовой ячейки), описывалась уравнением

$$|\Delta n| = 0.034 - 2.9 \cdot 10^{-10} E \quad (1)$$

при неизменном положении оптического погасания (здесь E — выраженная в V/m напряженность поля, приложенного вдоль направления [001]). Величина двупреломления для рассматриваемого случая, выраженная через главные показатели преломления и коэффициенты линейного электрооптического эффекта, приведена в [11]. Полуволновое напряжение, вычисленное из (1), составляет около 1.9 kV. Усредненные по результатам измерений отражений от плоскости (400) значения параметра ромбоэдрической ячейки как функции напряженности постоянного электрического поля представлены на рис. 1. Погрешность измерения параметров составила $\Delta a = 7 \cdot 10^{-14} \text{ m}$. Величина угла ромбоэдрической ячейки оставалась неизменной во всем диапазоне полей и составляла $\alpha = 89.76 \pm 0.01^\circ$.

Величина $(1/a)da/dE$ в электрических полях, напряженность которых не превышает напряженности коэрцитивного поля, отвечает определению продольного обратного пьезоэлектрического эффекта. Однако в более сильных полях происходит переполяризация кристалла, и знак эффекта не изменяется при переключении полярности электрического поля на противоположную. Учитывая эту оговорку, мы можем записать

$$da/a = f dE, \quad (2)$$

где f — эффективный пьезомодуль, $dE = |d\mathbf{E}|$. Основываясь на представлениях о продольном пьезоэлектрическом эффекте, возникающем при приложении внешних

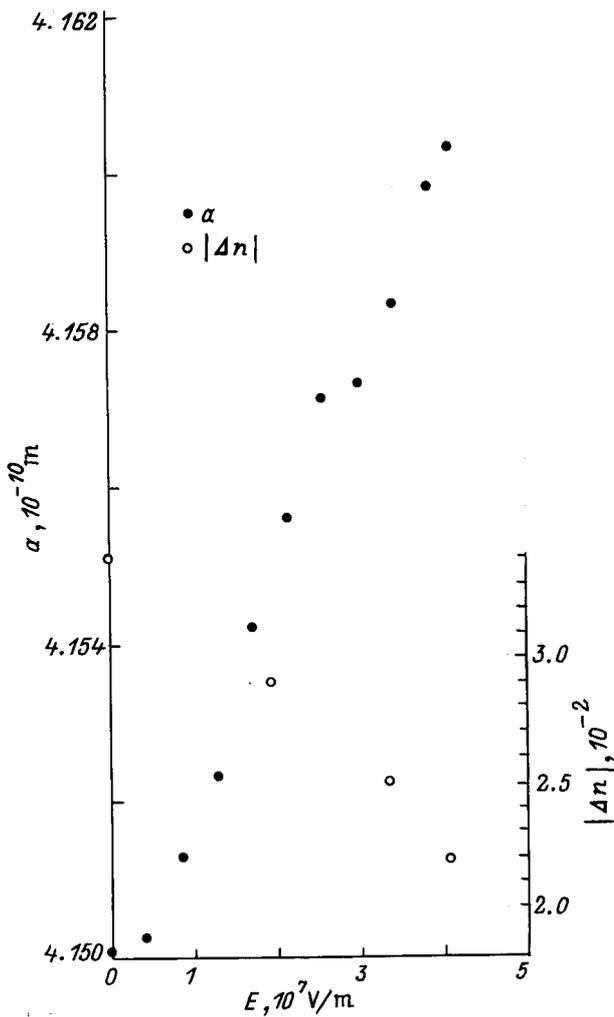


Рис. 1. Полевые зависимости параметра a ромбоэдрической ячейки и двупреломления $|\Delta n|$, измеренного в плоскости (001), перпендикулярной направлению распространения света в монокристаллах $\text{PbZr}_{0.958}\text{Ti}_{0.042}\text{O}_3$.

полей вдоль направлений типа $\{100\}$, не совпадающих, в частности, с ориентацией полярных осей кристаллов [12], выражение для деформации можно записать в виде

$$\xi_l = f_{kl} E_k. \quad (3)$$

В случае класса симметрии $3m$ представленные в двухиндексной форме в (3) ненулевые компоненты тензора продольного пьезоэффекта имеют вид $f_{21} = -d_{22}$, $f_{22} = d_{22}$, $f_{31} = f_{32} = (d_{31} + d_{15})/3$, $f_{33} = d_{33}$, где d_{ij} — пьезоэлектрические модули монокристалла, определенные в главных кристаллографических осях (ось OX_3 совпадает с осью 3 и параллельна вектору спонтанной поляризации \mathbf{P}_s , а ось OX_1 перпендикулярна плоскости симметрии m). При описании пьезоэффекта в данном кристалле ЦТС с большой точностью можно считать, что вектор напряженности поля \mathbf{E} направлен практически параллельно ребру перовскитовой ячейки,

а уравнения (2), (3) преобразуются к виду

$$da/a = d_{33}(E)dE. \quad (4)$$

Зависимость пьезомодуля d_{33} от напряженности приложенного поля E представлена на рис. 2. Величины d_{33} определяются на основе (4) из соотношения

$$d_{33} = [1/a(E_n)][a(E_{n+1}) - a(E_n)] / (E_{n+1} - E_n),$$

$$n = 0, 1, \dots, \quad (5)$$

причем параметр перовскитовой ячейки a определяется при двух достаточно близких значениях напряженности поля так, что $E_{n+1} - E_n < 10^6 \text{ V/m}$ (кривая 1 на рис. 2). Для сравнения приводится также кривая 2 (рис. 2)

$$d_{33} = [1/a(0)][a(E) - a(0)] / E, \quad (6)$$

соответствующая гипотетической деформации перовскитовой ячейки монокристалла при возрастании электрического поля от нуля до текущего значения E . Обе кривые демонстрируют нелинейный характер поведения $d_{33}(E)$ в сильных электрических полях и возможность достижения предельных значений (насыщения) $d_{33} \lesssim 80 \text{ pC/N}$. Отметим, что по порядку величины данный пьезомодуль совпадает с экспериментальными значениями d_{33} ,

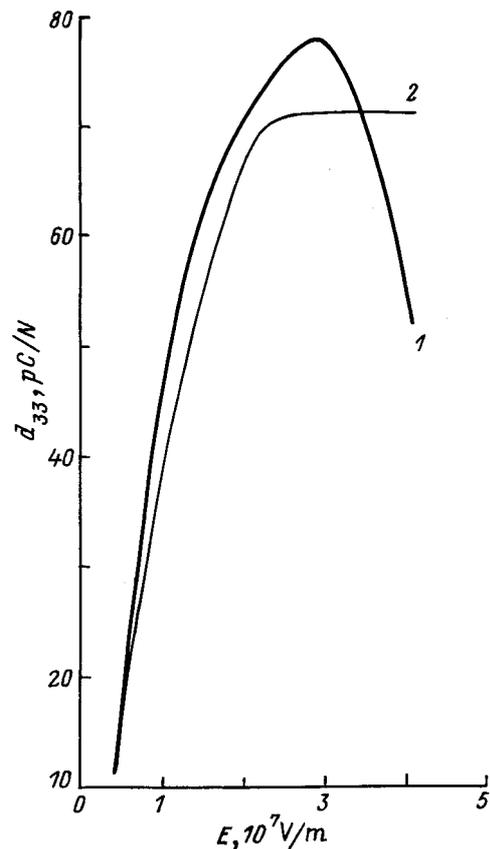


Рис. 2. Расчетная зависимость $d_{33}(E)$ для монокристалла $\text{PbZr}_{0.958}\text{Ti}_{0.042}\text{O}_3$, определенная по формулам (5) (кривая 1) и (6) (кривая 2).

Расчетные значения параметра элементарной ячейки $a_{\text{calc}}(E)$ в ромбоэдрической фазе кристалла $PbZrO_{0.958}Ti_{0.042}O_3$, удовлетворяющие условию $f_{33}(E) = \text{const}$, и их сравнение с соответствующими экспериментальными значениями $a(E)$

$E, 10^7 \text{ V/m}$	$a_{\text{calc}}(E), 10^{-10} \text{ m}$	$a(E) - a_{\text{calc}}(E), 10^{-13} \text{ m}$
0	4.1500	0
0.426	4.1502	1.0
0.852	4.1504	1.9
1.28	4.1505	3.0
1.70	4.1507	3.8
2.13	4.1509	4.8
2.56	4.1511	5.9
2.98	4.1512	7.0
3.41	4.1514	8.0
3.83	4.1516	8.8
4.09	4.1517	9.7

измеряемыми на перовскитовых монокристаллах в слабых полях [13]. Учитывая, что пьезоэффект измерялся по регистрации изменения межплоскостного расстояния под действием поля, а также то, что коэрцитивное поле монокристаллов ЦТС в фазе $R3c$ [14] примерно в 30 раз меньше полей, соответствующих насыщению для кривых на рис. 2, описанное нелинейное поведение пьезомодуля $d_{33}(E)$ не может быть объяснено ориентациями доменов.

Насколько нам известно, в научной литературе не приводится данных о полевых зависимостях параметров элементарной ячейки при напряженности поля выше $5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$. Поэтому в данной работе можно дать лишь элементарный анализ полученных результатов. Существует единственный тип зависимости параметра $a(E)$, при котором пьезомодуль f_{33} не зависит от напряженности приложенного поля E . Действительно, из условия $(1/a)da/dE = c_0 = \text{const}$ при интегрировании получаем зависимость $a_{\text{calc}}(E) = a(0) \exp(c_0 E)$. Следовательно, только экспоненциальное изменение абсолютной величины параметра ячейки как функции напряженности приложенного поля обеспечивает $f_{33}(E) = \text{const}$.

Значения функции $a_{\text{calc}}(E)$, рассчитанные в широком интервале E , приводятся в таблице. В качестве $a(0)$ принимается экспериментальное значение параметра ячейки при $E = 0$, а константа c_0 в соответствии с экспериментальными данными предполагается равной 10 pC/N . Сравнение $a_{\text{calc}}(E)$ с экспериментальными значениями параметров $a(E)$, представленных на рис. 1, показывает, что разность $a(E) - a_{\text{calc}}(E) > 0$ и возрастает с ростом напряженности поля E (см. таблицу). Сама же кривая $a_{\text{calc}}(E)$, удовлетворяющая условию $f_{33}(E) = \text{const}$, проходит ниже экспериментальной, показанной на рис. 1, причем величина $a(E) - a_{\text{calc}}(E)$ превышает (а при $E \gtrsim 3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ даже значительно превышает) погрешность измерений межплоскостных расстояний $\Delta a = 7 \cdot 10^{-14} \text{ m}$ в нашем эксперименте.

Итак, из вышеизложенных результатов вытекает следующее. С одной стороны, линейное соотношение между деформацией и напряженностью электрического поля в пьезоэлектрических кристаллах в сильных полях может нарушаться. С другой стороны, экспоненциальная зависимость $a_{\text{calc}}(E)$, строго обеспечивающая это линейное соотношение, является лишь частным случаем функциональной зависимости. Поэтому маловероятно, что зависимость $a_{\text{calc}}(E)$ широко распространена. Это указывает на целесообразность продолжения исследований зависимостей $a(E)$ на подобных пьезоэлектрических кристаллах в сильных полях.

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] E.A. Wood, R.C. Miller, I.R. Remeika. Acta Cryst. **15**, 12, 1273 (1962).
- [2] Г.Е. Шаталова, Е.Г. Фесенко. Кристаллография **21**, 1207 (1976).
- [3] Н.Г. Леонтьев, Р.В. Колесова, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотраков. Кристаллография **29**, 2, 398 (1984).
- [4] V.A. Shuvaeva, M.Yu. Antipin, S.V. Lindeman, O.E. Fesenko, V.G. Smotrakov, Yu.T. Struchkov. Ferroelectrics **141**, 307 (1993).
- [5] В.А. Шуваева, М.Ю. Антипин, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотраков, Ю.Т. Стручков. Кристаллография **37**, 4, 1033 (1992).
- [6] Н.Г. Леонтьев, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотраков. ФТТ **25**, 7, 1958 (1983).
- [7] Н.Г. Леонтьев, В.Г. Смотраков, Е.Г. Фесенко. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **18**, 3, 449 (1982).
- [8] J. Kobayashi, N. Yamada, T. Nakamura. Phys. Rev. **11**, 9, 410 (1963).
- [9] A. Ehrlinghaus, Z. Kristallogr. **A102**, 85 (1939).
- [10] А.В. Шубников. Основы оптической кристаллографии. Изд-во АН СССР, М. (1958). С. 88.
- [11] О.Е. Фесенко, В.П. Дудкевич. Тез. докл. II Респ. коллоквиума "Модуляционная спектроскопия полупроводников и диэлектриков". Сухуми (1975). С. 202.
- [12] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1979).
- [13] И.С. Желудев. Физика кристаллических диэлектриков. Наука, М. (1968).
- [14] О.Е. Фесенко, И.Г. Смотраков, Н.Г. Леонтьев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 4, 643 (1983).