

Спонтанное закручивание несоразмерного несобственного сегнетоэластика $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$

© С.А. Гриднев, А.В. Бирюков, О.Н. Иванов

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

E-mail: gridnev@nsl.vstu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 13 января 1999 г.)

Исследовано спонтанное закручивание образца u -ориентации монокристалла ниобита бария-натрия $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ при фазовом переходе и в несоразмерной сегнетоэластической фазе. Обнаружены аномалии на температурной зависимости крутильной деформации при температурах 453, 533 и 573 К и аномальный гистерезис температурных зависимостей крутильной деформации, снятых при нагревании и охлаждении образца. Полученные результаты обсуждаются на основе анализа температурного поведения несоразмерных $1q$ - и $2q$ -структур и сегнетоэластических двойников.

Известно [1–3], что соединение $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ в температурной области существования твердого состояния претерпевает несколько структурных фазовых переходов. Самым высокотемпературным из них является сегнетоэлектрический фазовый переход, сопровождающийся изменением точечной симметрии $4/mmm \leftrightarrow 4mm$ и соответственно возникновением спонтанной поляризации вдоль оси c [2]. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода (точка Кюри) зависит от отклонения химического состава (соотношения ионов Ba и Na) конкретного образца от стехиометрического; наиболее часто сообщаемые в литературе значения точки Кюри попадают в интервал 830–870 К. При температуре ~ 573 К кристалл $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ испытывает еще один структурный фазовый переход $4mm \leftrightarrow mm2$, который является несобственным сегнетоэластическим фазовым переходом. Этот переход следует рассматривать как высокотемпературный сегнетоэластический фазовый переход, поскольку предполагается [4], что сегнетоэластическая фаза является устойчивой лишь в ограниченном интервале температур 125–573 К и ниже ~ 125 К структура вновь перестраивается (низкотемпературный сегнетоэластический фазовый переход) с восстановлением точечной симметрии $4mm$. Сегнетоэластические свойства $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ описываются поведением спонтанной сдвиговой деформации X_{12} . Необходимо отметить, что сама сегнетоэластическая фаза является одновременно и несоразмерной, причем, как было надежно установлено в последнее время [5–7], при фазовом переходе из нормальной в несоразмерную фазу образующаяся несоразмерная фаза в достаточно широкой температурной области может быть представлена в виде двух структурных состояний: $1q$ -состояния с одним вектором модуляции структуры и $2q$ -состояния с двумя взаимно перпендикулярными векторами модуляции. Орторомбическая $1q$ -структура является сегнетоэластической, тогда как спонтанная деформация тетрагональной $2q$ -структуры равна нулю. При термоциклировании или при длительном отжиге в пределах температур несоразмерной фазы происходят перестройки $1q$ - и $2q$ -структур, которые

могут обуславливать такие эффекты, как аномальный термический гистерезис различных физических свойств, эффект памяти и др. [8].

Поскольку сегнетоэластически активной деформацией является деформация X_{12} , то очевидно, что исследование температурной эволюции X_{12} позволит получить дополнительную информацию об особенностях сегнетоэластического поведения $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ как при температуре сегнетоэластического фазового перехода, так и в области сосуществования и перестроек $1q$ - и $2q$ -структур в несоразмерной фазе. Некоторые результаты такого исследования и представлены в настоящей работе.

Монокристалл $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, выращенный по методу Чохральского, был использован для приготовления образцов в виде прямоугольных брусков размерами $2 \times 2 \times 18$ мм с длинной частью, ориентированной вдоль оси b тетрагональной структуры (u -ориентация образца). Эксперименты были проведены на установке, в основу которой положен метод обратного крутильного маятника [9]. В процессе экспериментов нижний конец образца был закреплен неподвижно в специальном цанговом зажиме, а верхний конец прикреплялся к металлическому стержню, подвешенному на струне. В такой системе возникновение в образце крутильной деформации X_y должно приводить к вращению соединенного с ним металлического стержня (для образца u -ориентации изменение сдвиговой деформации X_{23} и/или X_{12} определяет поведение деформации X_y). Угол φ поворота стержня измеряли с помощью специальных фотоэлектрических или емкостных датчиков. Это позволяло определить величину крутильной деформации по формуле

$$X = \varphi \left(\frac{4d}{3l} \right),$$

где d — поперечный размер образца и l — его длина.

На рис. 1, *a* представлена температурная зависимость крутильной деформации X_y , записанная на двухкоординатном самописце в интервале температур 400–590 К в режиме нагревания и последующего охлаждения образца. Видно, что зависимость $X_y(T)$ имеет сложный ха-

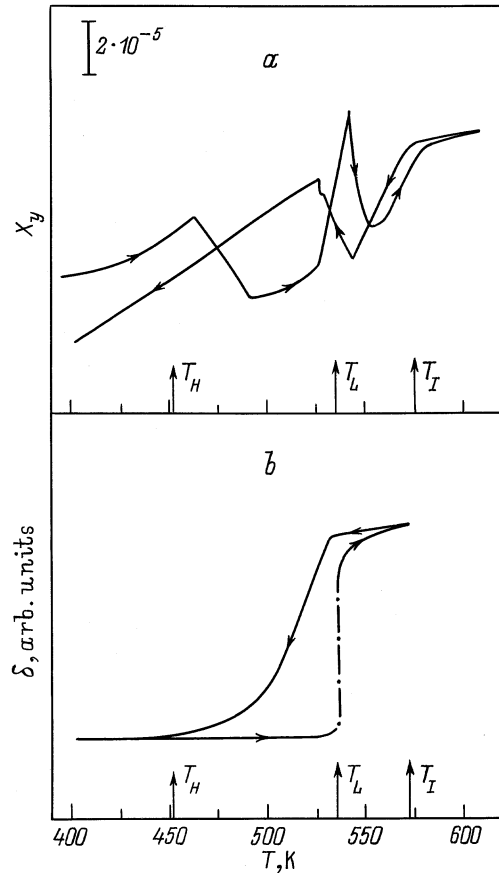


Рис. 1. Температурные зависимости крутильной деформации (а) и параметра несоразмерности [6] (б) образца $Ba_2NaNb_5O_{15}$ у-ориентации. Стрелками показано направление изменения температуры.

рактически с наличием ряда резко выраженных аномалий, причем во всей исследованной области температур наблюдается несовпадение кривых $X_y(T)$, полученных в режиме нагревания и в режиме охлаждения. Спонтанное закручивание образца наиболее сильно выражено в сегнетоэластической фазе ниже 573 К, где спонтанно возникает деформация X_{12} . Строго говоря, в сегнетоэластиках в отсутствие внешних механических напряжений макроскопическая спонтанная деформация всего образца должна быть равна нулю вследствие ее компенсации образовавшимися доменами с деформацией разного знака. Однако, как правило, в эксперименте наблюдается макроскопическая спонтанная деформация образцов (спонтанное закручивание образцов для случая сдвиговой спонтанной деформации) в результате сегнетоэластического фазового перехода и в отсутствие внешних механических напряжений. Возможно, подобная неполная компенсация макроскопической спонтанной деформации связана с наличием в образце внутренних механических напряжений, созданных либо в процессе роста, либо после механической обработки.

Подтверждением связи аномалий на кривых $X_y(T)$ (рис. 1, а) с поведением спонтанной деформации X_{12} служит тот факт, что такие аномалии отсутствуют при исследовании образца z-ориентации (для образца такой ориентации крутильная деформация не зависит от сдвиговой деформации X_{12}).

Сравним температурную зависимость X_y с температурной эволюцией параметра несоразмерности δ , представленной на рис. 1, б. Зависимость $\delta(T)$ была получена в работе [6] с использованием рентгеновского метода. На ней можно выделить несколько характерных температур: температуру перехода из нормальной в несоразмерную фазу $T_I = 573$ К при этой температуре $\delta = 12\%$; lock-in-температуру $T_L = 533$ К; в интервале температур $T_L < T < T_I$ устойчивой является $2q$ -структура, а при T_L происходит переход между $1q$ - и $2q$ -структурами; температуру $T_F = 503$ К, ниже которой присутствует только $1q$ -структура; температуру перехода в квазисоразмерное состояние $T_H = 453$ К, в котором $\delta = 1.2\%$ и не меняется при дальнейшем охлаждении.

Термический гистерезис зависимости $\delta(T)$ связывается авторами [6] с затрудненным зарождением $1q$ -структуры внутри $2q$ -структуры при охлаждении образца.

Из сопоставления рис. 1, а и б нетрудно увидеть, что на кривой $X_y(T)$, полученной при нагревании образца, имеются аномалии вблизи температур T_H (пик зависимости $X_y(T)$), T_L (пик) и T_I (излом), а на аналогичной зависимости, снятой в режиме охлаждения, — аномалии вблизи температур T_L (пик) и T_I (излом). Аномалии $X_y(T)$ при T_L и являются наиболее ярко выраженными. Согласно [8], вблизи этой температуры резко изменяется плотность стенок сегнетоэластических доменов, расположенных вдоль плоскостей (100) и (110) в тетрагональной установке.

Термический гистерезис зависимости $\Delta(T)$ занимает меньший температурный интервал, чем термический гистерезис кривых $X_y(T)$. Наличие гистерезиса зависимости $X_y(T)$ ниже $T_H = 453$ К, вероятно, связано с сегнетоэластическими доменами. Известно [10], что при длительном нахождении образца в сегнетоэластической фазе доменные границы закрепляются точечными дефектами, перемещающимися из объема доменов к их границам. Нагрев выше температуры сегнетоэластического фазового перехода приводит к исчезновению доменных границ и к равномерному распределению точечных дефектов по объему образца. При последующем охлаждении из параэластической фазы структура будет более лабильной, так как необходимо некоторое время для закрепления доменных границ точечными дефектами. В нашем случае образец до измерений длительное время находился при комнатной температуре (сегнетоэластическая фаза) и при нагреве в образце существовала "закрепленная" доменная структура. В режиме последующего охлаждения в образце реализовывалась "свободная" доменная структура. Именно различие в степени закрепления доменных границ и может объяснить наличие аномального

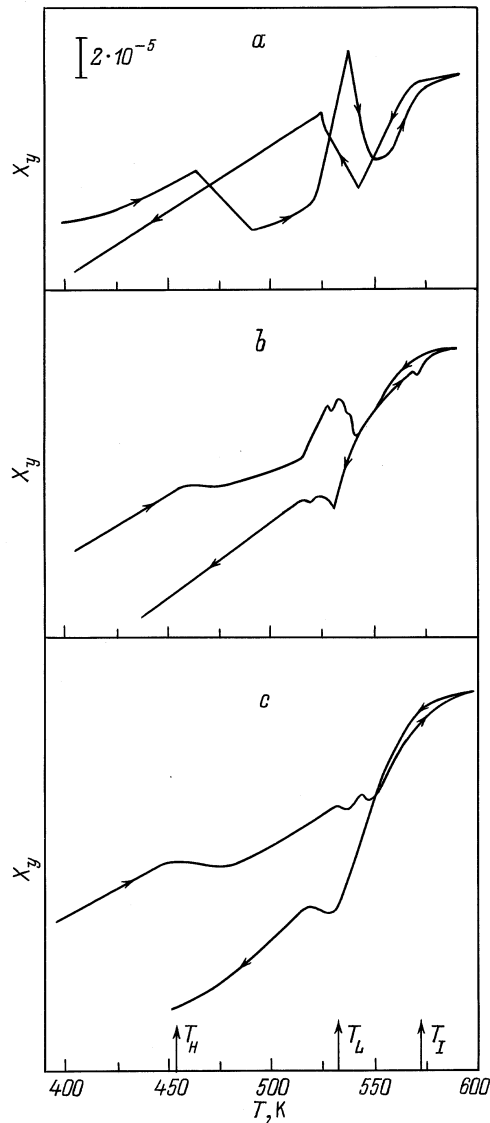


Рис. 2. Температурные зависимости X_y при разной величине приложенного к образцу крутильного механического напряжения: 0 (а), $1.5 \cdot 10^6$ (b) и $3 \cdot 10^6$ Па (с).

термического гистерезиса зависимости $X_y(T)$ в широкой температурной области, превышающей температурную область существования гистерезиса $\delta(T)$. Понятно, что в области $T_H < T < T_I$ гистерезис зависимости $X_y(T)$ может быть обусловлен как изменением в системе взаимодействующих с дефектами доменных границ, так и с перестройками $1q$ - и $2q$ -структур, ответственными за гистерезис $\delta(T)$.

Воздействовать на сегнетоэластическую доменную структуру можно приложенным к сегнетоэластику механическим напряжением, сопряженным со спонтанной деформацией. Результаты исследования влияния крутильного механического напряжения σ_y на температурную эволюцию спонтанного закручивания образца $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ представлены на рис. 2. Видно, что при увеличении механического напряжения от 0 до $3 \cdot 10^6$ Па

существенно возрастает полная крутильная деформация, что свидетельствует об увеличении степени монодоменизации образца в поле внешних механических напряжений и, следовательно, ведет к увеличению макроскопической спонтанной деформации. Кроме того что приложенное механическое напряжение существенно изменяет вид аномалий на кривых $X_y(T)$, оно еще и увеличивает гистерезис самих кривых. Пики при температурах T_H и T_L (кривые нагревания) и T_L (кривые охлаждения) существенно уменьшаются по величине и становятся более размытыми на температурной шкале. Вид зависимости $X_y(T)$ при T_I не претерпевает существенных изменений под действием приложенного механического напряжения. Предполагая, что увеличение механического напряжения приводит к уменьшению содержания в сегнетоэластике доменных границ, можно заключить, что аномальное поведение спонтанного закручивания при температурах T_H и T_L связано с состоянием сегнетоэластических доменов в $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

Можно было бы ожидать, что уменьшение содержания доменных границ в образце должно вести к уменьшению термического гистерезиса зависимости $X_y(T)$. Однако в эксперименте наблюдалась прямо противоположная тенденция. Одним из возможных объяснений такого противоречия является предположение, что внешнее механическое напряжение по-разному влияет на "закрепленную" (процесс нагревания) и "свободную" (процесс охлаждения) доменную структуру. Разумно допустить, что действие механического напряжения при охлаждении приводит к большей степени монодоменизации образца, тогда как "закрепленная" доменная структура менее эффективно перестраивается под механическим напряжением.

Очевидно, что необходимы дальнейшие эксперименты для изучения влияния механического напряжения на термический гистерезис спонтанного закручивания кристалла $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 98-02-16055).

Список литературы

- [1] И.Т. Боднар, В.П. Яруничев. ФТТ **29**, 2, 614 (1987).
- [2] J.C. Toledano, L. Pateau. J. Appl. Phys. **45**, 4, 1611 (1974).
- [3] S. Mori, N. Yamamoto, Y. Koyama, Y. Uesu. Ferroelectrics **190**, 13 (1997).
- [4] J. Schneck, D. Paquet. Ferroelectrics **21**, 577 (1978).
- [5] S. Mori, N. Yamamoto, Y. Koyama, Y. Uesu. Ferroelectrics **169**, 105 (1995).
- [6] J.M. Kiat, G. Galvarin, J. Schneck. Ferroelectrics **105**, 219 (1990).
- [7] X. Pan, H.-G. Unruh, D. Feng. Ferroelectrics **105**, 225 (1990).
- [8] P. Saint-Gregoire. Ferroelectrics **175**, 25 (1996).
- [9] С.А. Гриднев, В.И. Кудряш, Л.А. Шувалов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 1718 (1979).
- [10] S.A. Gridnev, V.I. Kudrjash, B.N. Prasolov, V.T. Dybov, R.M. Fedosyuk. Ferroelectrics **111**, Part B, 233 (1990).