

Нелинейные свойства титаната бария в диапазоне электрических полей $0 \leq E \leq 5.5 \cdot 10^7$ V/m

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

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

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

** Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию 17 июля 2002 г.)

В окончательной редакции 3 декабря 2002 г.)

Проведены рентгеноструктурные исследования и диэлектрические измерения монокристаллов BaTiO_3 в диапазоне постоянных электрических полей $0 \leq E \leq 5.5 \cdot 10^7$ V/m. На основе полученной зависимости параметра тетрагональной ячейки от поля рассчитана полевая зависимость пьезомодуля d_{33} . Величины пьезомодуля d_{33} и диэлектрической проницаемости изменяются в 2 раза при варьировании электрического поля в указанном диапазоне. Показано, что обнаруженное нелинейное поведение хорошо описывается кристаллофизической формулой, связывающей диэлектрические характеристики кристалла с электромеханическими.

К настоящему времени проведены обширные исследования фазовых переходов, индуцированных в сегнетоэлектрических кристаллах сильным электрическим полем [1–5]. Однако данные об изменении структурных параметров в однофазных состояниях под действием электрических полей, напряженность которых значительно превышает коэрцитивное поле, имеются по-видимому, лишь в работе [6]. В ней показано, что зависимость пьезомодуля от напряженности электрического поля E , рассчитанная из полевой зависимости параметра ячейки для монокристалла $\text{PbZr}_{0.958}\text{Ti}_{0.042}\text{O}_3$, характеризуется сильной нелинейностью и возможностью насыщения в сильном электрическом поле. В [6] высказано предположение о том, что нелинейность закономерна, для подтверждения чего нами запланировано исследование параметров кристаллической решетки и пьезоактивности в электрическом поле других пьезоэлектрических кристаллов.

Следующим объектом выбран титанат бария, имеющий широкую область устойчивости фазы $C4mm$ на E – T -плоскости [7]. Кристаллы BaTiO_3 выращивались по методу массовой кристаллизации из раствора BaTiO_3 в расплаве KF [8]. Для исследований отбирались c -доменные и c – a -доменные пластинчатые кристаллы толщиной от 10 до 20 μm . В качестве электродов на развитые грани образца, параллельные плоскости (100) перовскитовой ячейки, распылением в вакууме наносились полупрозрачные графитовые электроды. После нанесения электродов кристалл с помощью глицерина прикреплялся к стеклу, что сводило к минимуму случайные изгибы и сдвиг образца при измерениях без механического зажатия.

Параметры перовскитовой ячейки измерялись с помощью дифрактометра ДРОН-2.0, использовалось излучение $\text{CuK}\alpha_1$ и $\text{CuK}\alpha_2$. Для исследования полевой зависимости параметров ячейки исследовались дифракци-

онные максимумы типа $00l$. Уточнение дифракционных максимумов осуществлялось отдельно по углам 2θ и φ . Погрешность измерения параметров составляла $\Delta c = 5 \cdot 10^{-4}$ Å. При приложении электрического поля вдоль направления [001] к тонким кристаллам происходит их изгиб в сторону положительного электрода [9], что приводит к небольшой разъюстировке кристалла. Перед каждым измерением кристалл доюстировался, после чего производилось окончательное уточнение положения дифракционных максимумов. Исследуемая грань кристалла (001), на которую падали рентгеновские лучи, служила положительным электродом. Однако побочные максимумы, соответствующие появлению поверхностного слоя с аномально высокой пьезодеформацией, обнаружены не были [10–12]. По-видимому, это объясняется тем, что с уменьшением толщины кристалла значение напряженности электрического поля, при котором наблюдалось появление побочных максимумов, в согласии с [13] значительно увеличивается.

В отсутствие поля и при комнатной температуре перовскитовая ячейка исследованных образцов BaTiO_3 тетрагональная с параметрами $c = 4.0345$ Å, $a = 3.9980$ Å. Зависимость параметра ячейки c от величины напряженности приложенного электрического поля (рис. 1) хорошо аппроксимируется полиномом

$$c(E) = c_0 + c_1 E + c_2 E^2 + c_3 E^3 + c_4 E^4 \quad (1)$$

с коэффициентами $c_0 = 4.0344$ Å, $c_1 = 5.3712 \cdot 10^{-10}$, $c_2 = -2.2865 \cdot 10^{-17}$, $c_3 = 5.7563 \cdot 10^{-25}$ и $c_4 = -4.7563 \cdot 10^{-33}$ Å · m⁴/V⁴ и коэффициентом корреляции 0.999.

Дифференциальный коэффициент обратного пьезоэлектрического эффекта d_{33} может быть выражен через

параметр c тетрагональной ячейки как

$$d_{33} = (1/c)(dc/dE). \quad (2)$$

Подставляя в (2) выражение (1), получаем

$$d_{33}(E) = \frac{c_1 + 2c_2E + 3c_3E^2 + 4c_4E^3}{c_0 + c_1E + c_2E^2 + c_3E^3 + c_4E^4} \quad (3)$$

(линия 1 на рис. 2).

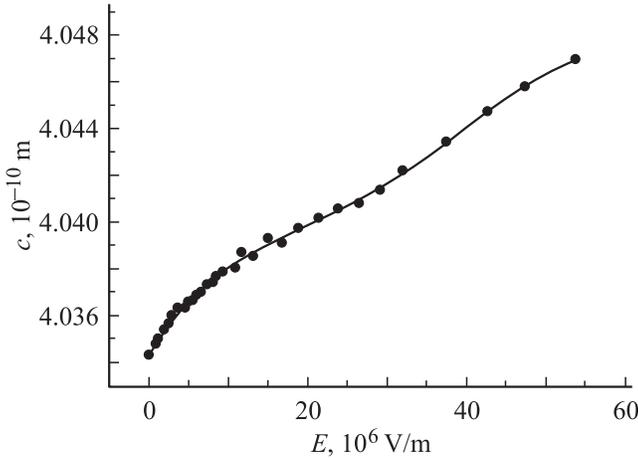


Рис. 1. Зависимость параметра c перовскитовой ячейки монокристалла BaTiO₃ от напряженности электрического поля.

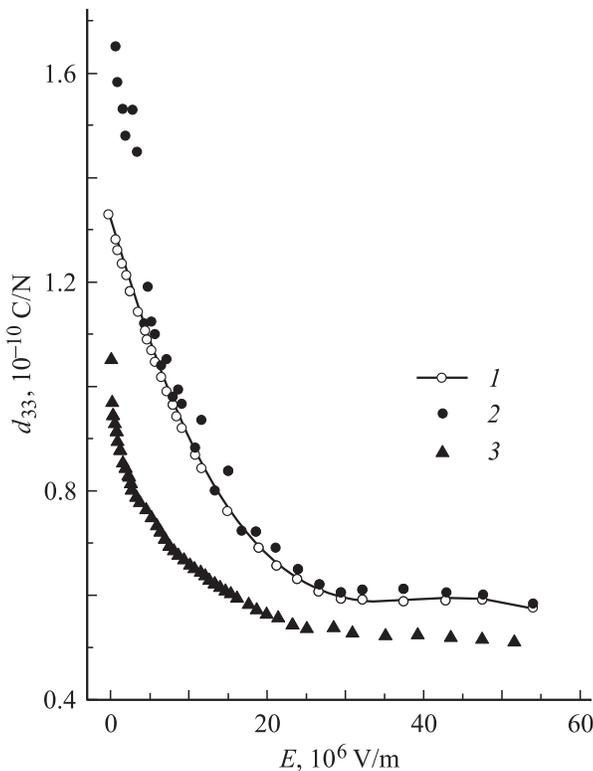


Рис. 2. Полевые зависимости пьезомодуля d_{33} монокристалла BaTiO₃. Зависимости 1, 2, 3 рассчитаны по формулам (2), (4), (5) соответственно.

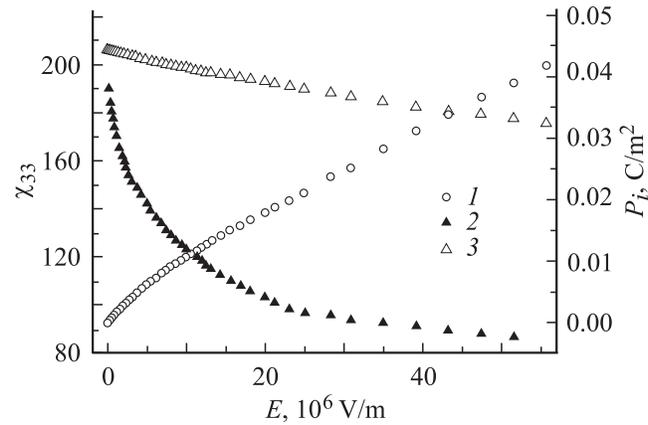


Рис. 3. Полевые зависимости индуцированной поляризации P_i (линия 1) монокристалла BaTiO₃ и диэлектрической восприимчивости χ_{33} , полученной из эксперимента (линия 2, измерения проводились на частоте 1.5 kHz) и вычисленной по формуле (7) (линия 3).

При альтернативном определении пьезокоэффициента [6] за точку отсчета деформации принимается $c = c_0$

$$d_{33}(E) = \frac{1}{c(0)} \frac{c(E) - c(0)}{E} \quad (4)$$

(линия 2 на рис. 2). Из рисунка видно, что заметные расхождения линий 1 и 2 наблюдаются в полях до $5 \cdot 10^6$ V/m.

В дополнение к рентгеноструктурным исследованиям проведены измерения диэлектрической проницаемости в интервале напряженности электрического поля $0 \leq E \leq 5.5 \cdot 10^7$ V/m, и с их использованием вычислена зависимость индуцированной поляризации (линия 1 на рис. 3).

Связь пьезомодуля d_{33} с диэлектрической восприимчивостью и поляризацией определяется выражением, которое подобно приведенному в [14] (с. 163),

$$d_{33} = \epsilon_0 Q_{11}(2P_s + P_i)\chi_{33}, \quad (5)$$

где Q_{11} — коэффициент электрострикции, равный, согласно [14], $1.23 \cdot 10^{-2}$ м⁴/С², χ_{33} — диэлектрическая восприимчивость свободного кристалла, P_s и P_i — спонтанная и индуцированная поляризации соответственно (линия 3 на рис. 2).

Из последней формулы можно получить вид функции $\chi_{33}(E)$, удовлетворяющей условию $d_{33} = \text{const}(E) = d_{33}(0)$,

$$\epsilon_0 E \chi_{33}^2 + 2P_c \chi_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_0 Q_{11}}. \quad (6)$$

Учитывая, что $\chi_{33}(E) > 0$ при любых E , получаем

$$\chi_{33}(E) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\sqrt{P_c^2 + E d_{33} / Q_{11}} - P_c}{E}, \quad (7)$$

(линия 3 на рис. 3).

Из рис. 3 видно, насколько сильно отличается зависимость $\chi_{33}(E)$, вычисленная по формуле (7), от полученной в результате измерений. (Заметим, что и в случае $\chi_{33}(E) = \text{const } d_{33}$ является линейной функцией E).

Итак, экспериментально наблюдаемая зависимость $\chi_{33}(E)$ приводит к нелинейной зависимости пьезомодуля от напряженности электрического поля в указанном диапазоне полей.

Авторы выражают благодарность Гавриляченко В.Г. и Семенчеву А.Ф. за научные консультации и обсуждение результатов.

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. Смотряков. *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] А.В. Шуваева, М.Ю. Антипин, О.Е. Фесенко, В.Г. Смотряков, Ю.Т. Стручков. *Кристаллография* **37**, 4, 1033 (1992).
- [6] А.В. Лейдерман, И.Н. Леонтьев, В.Ю. Тополов, О.Е. Фесенко. *ФТТ* **25**, 7, 327 (1998).
- [7] O.E. Fesenko, V.S. Popov. *Ferroelectrics* **37**, 729 (1981).
- [8] J.P. Remeika. *J. Amer. Ceram. Soc.* **76**, 940 (1954).
- [9] Э.В. Бурсиан. *Нелинейный кристалл титанат бария*. Наука, М. (1974).
- [10] В.П. Дудкевич, И.Н. Захарченко, В.С. Бондаренко, Р.В. Колесова, А.Г. Стойнов, Е.Г. Фесенко. *Кристаллография* **18**, 5, 1095 (1973).
- [11] В.П. Дудкевич, И.Н. Захарченко, А.Н. Васькин, В.С. Бондаренко, Е.Г. Фесенко. *Кристаллография* **20**, 1, 82 (1975).
- [12] В.П. Дудкевич, И.Н. Захарченко, Ю.И. Головкин, Я. Квапулинский, Е.Г. Фесенко, З. Суровяк. *Prace Fizyczne (U.S.I., Polska)* **8**, 70 (1980).
- [13] И.Н. Захарченко. Автореф. канд. дис. Ростов н/Д (1978).
- [14] А.С. Сонин, Б.А. Струков. *Введение в сегнетоэлектричество*. Высш. шк., М. (1970).